Substituierte 0,0'-Biphenylylendithiophosphorsäureester, ihre Derivate und Metallkomplexe - Moleküle mit axialer Chiralität

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Roland Stephan
aus Essen

Düsseldorf 1985

Substituierte O,O'-Biphenylylendithiophosphorsäureester, ihre Derivate und Metallkomplexe - Moleküle mit axialer Chiralität

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Roland Stephan

aus Essen

Düsseldorf 1985

Referent: Prof. Dr. W. Kuchen

Korreferent: Prof. Dr. D. Mootz

Tag der mündlichen Prüfung: 25.6.85

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.

Für die vielseitige Themenstellung sowie seine stetige Bereitschaft zu weiterführenden Diskussionen und die großzügige Unterstützung möchte ich ihm herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Axiale Chiralität und Zuordnung der absoluten Konfiguration	6
1.2	Nomenklatur	8
2	Synthese der substituierten Biphenylylen-dithiophosphorsäureester BpP(S)SH	10
2.1	Synthese der Biphenole	10
2.2	Umsetzung der Biphenole mit P_4S_{10}	15
2.2.1	Die Dithiophosphorsäureester BpP(S)SH	15
2.2.2	Die Ammoniumsalze $BpPS_2^- NH_4^+$ und $BpPS_2^- HNR_3^+$	19
2.2.3	Die α-Methylbenzylammoniumsalze $BpPS_2^- MBA^+$	22
3	Präparation und Eigenschaften der Metallkomplexe	29
3.1	Die koordinationspolymeren Komplexe von $Bp^7(PSSH)_2$	29
3.2	Nickel(II)-Komplexe $(BpPS_2)_2Ni$	32
3.2.1	Darstellung und Eigenschaften	32
3.2.2	Optisch aktive Nickelkomplexe	37
3.2.3	Remissions- und Einkristallspektren - Chirodichroismus	39
3.2.4	Röntgenstrukturanalyse der Nickelkomplexe $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ und $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$	46
3.2.5	Termschema des NiS_4-Chromophors	59
3.2.6	Enantioselektive Adduktbildung	66

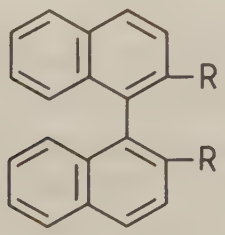
		Seite
3.2.6.1	Adduktbildung und -spaltung	68
3.2.6.2	Kalorimetrische Messungen	73
3.3	Palladium(II)-Komplexe $(BpPS_2)_2Pd$	81
3.3.1	Synthese und Eigenschaften	81
3.3.2	Optisch aktive Palladium(II)-Komplexe	85
3.4	Kobaltkomplexe $(BpPS_2)_2Co^{II}$ und $(BpPS_2)_3Co^{III}$	87
3.4.1	Darstellung und Redoxverhalten	87
3.4.2	Optisch aktive Kobaltkomplexe	94
3.5	Rhodium(III)-Komplexe $(BpPS_2)_3Rh$	100
3.5.1	Synthese und Eigenschaften	100
3.5.2	Optisch aktive Rhodiumkomplexe	104
3.5.3	Chromatografische Trennung von Δ- und Λ-[(R)-Bp^2PS_2]$_3$Rh	106
3.6	Chrom(III)-Komplexe $(BpPS_2)_3Cr$	112
3.6.1	Darstellung und Eigenschaften	112
3.6.2	ORD-Spektren - Mutarotation	115
3.7	Eisenkomplexe $(BpPS_2)_2Fe^{II}$ und $(BpPS_2)_3Fe^{III}$	119
3.8	Kupferkomplexe $(BpPS_2)_2Cu^{II}$ und $(BpPS_2Cu^{I})_4$	124
3.8.1	Darstellung und Eigenschaften	124
3.8.2	EPR-Spektren	132
3.8.3	Optisch aktive Kupfer(II)-Komplexe	138
3.9	Thallium- und Indium-Komplexe $(BpPS_2)_3Tl^{III}$, $BpPS_2Tl^{I}$ und $(BpPS_2)_3In^{III}$	140
4	Disulfane BpP(S)SSP(S)Bp	147
4.1	Darstellung und Redoxpotentiale	147
4.2	Optisch aktive Disulfane	153

		Seite
5	S-Ester BpP(S)SR	154
5.1	Sec-Butylester BpP(S)S-C_4H_9	156
5.2	Tetrahydropyranylester BpP(S)S-C_5H_9O	158
5.3	Norbornylester BpP(S)S-C_7H_{11}	160
6	NMR-Spektroskopie	163
6.1	^{31}P-NMR-Spektren	163
6.2	^{1}H-NMR-Spektren	165
7	IR-Spektroskopie	171
8	Massenspektrometrie	173
8.1	Allgemeines	173
8.2	Massenspektren	175
9	Experimenteller Teil	178
9.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	178
9.2	Darstellung der Verbindungen	181
9.2.1	Phenole	181
9.2.2	Biphenole BpH_2	184
9.2.3	Säurechloride BpP(S)Cl	186
9.2.4	Umsetzung der Biphenole mit P_4S_{10}	187
9.2.5	Ammoniumsalze $BpPS_2^- NH_4^+$	191
9.2.6	Methylbenzylammoniumsalze $BpPS_2^- MBA^+$	193
9.2.7	Nickel(II)-Komplexe $(BpPS_2)_2Ni$	197
9.2.8	Palladium(II)-Komplexe $(BpPS_2)_2Pd$	201
9.2.9	Kobalt(II)-Komplexe $(BpPS_2)_2Co$	204
9.2.10	Kobalt(III)-Komplexe $(BpPS_2)_3Co$	206
9.2.11	Rhodium(III)-Komplexe $(BpPS_2)_3Rh$	208

		Seite
9.2.12	Chrom(III)-Komplexe $(BpPS_2)_3Cr$	211
9.2.13	Eisenkomplexe $(BpPS_2)_2Fe^{II}$ und $(BpPS_2)_3Fe^{III}$	213
9.2.14	Kupfer(II)-Komplexe $(BpPS_2)_2Cu$	215
9.2.15	Komplexe einwertiger Metalle $BpPS_2M^I$ (M=Cu,Tl)	218
9.2.16	Thallium(III)-Komplexe $(BpPS_2)_3Tl$	220
9.2.17	Indium(III)-Komplexe $(BpPS_2)_3In$	221
9.2.18	Disulfane $(BpP(S)S)_2$	222
9.2.19	Sec-Butylester $BpP(S)SC_4H_9$	225
9.2.20	Tetrahydropyranylester $BpP(S)SC_5H_9O$	226
9.2.21	Norbornylester $BpP(S)SC_7H_{11}$	227
9.3	Experimente zur Adduktbildung tetrakoordinierter Komplexe $(BpPS_2)_2M$ (M = Ni^{II} oder Co^{II}) mit stickstoffhaltigen Lewisbasen	228
9.4	Kalorimetrie	234
9.5	Redoxpotentiale der Disulfane	235
9.6	HPLC	235
9.7	Röntgenstrukturanalyse	236
10	Zusammenfassung	237
11	Literaturverzeichnis	240
12	Anhang: IR-Daten	256

1 Einleitung und Problemstellung

Das in den letzten Jahren stetig gewachsene Interesse an optisch aktiven Verbindungen und ihrer Verwendung bei Synthesen[1], Katalysen[2,3,4] (z.B. Hydrocarbonylierung[5], Hydrierung[6,7] und Hydrosilylierung[8,9]) und chromatografischen Verfahren (z.B. HPLC[10], GC[11,12], LC[13]) führte auch auf dem Gebiet der phosphororganischen Komplexbildner zur Entwicklung einer Vielzahl neuer chiraler Verbindungen[14-16]. Die meisten dieser Substanzen verdanken ihre optische Aktivität einem Chiralitätszentrum, normalerweise einem asymmetrischen Kohlenstoff- oder Phosphoratom. Untersuchungen über atropisomere Phosphorverbindungen mit einer chiralen Achse als Ursprung der optischen Aktivität sind dagegen wesentlich seltener. Der einzige Vertreter dieser Stoffgruppe, der wiederholt Eingang in die Literatur gefunden hat, ist der Binaphthylrest 1 und zwar in Form der Verbindungen 1a - 1g, sowohl in R- als auch in S-Konfiguration.



1

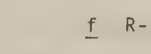
a R = $CH_2P(C_6H_5)_2$ (17)

b R = $OP(C_6H_5)_2$ (18)

c R = $NHP(C_6H_5)_2$ (19)

d R = $P(C_6H_5)_2$ (20)

e R-R = (21)

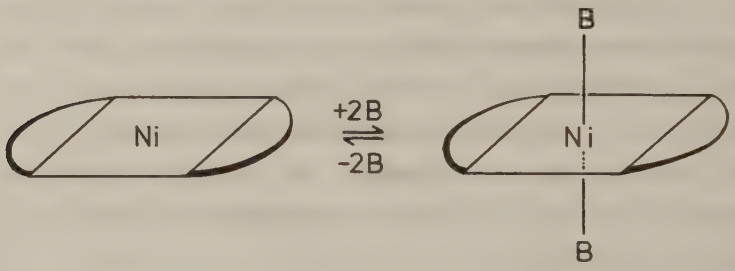
f R-R =  (22)

g R-R = (23)

Über analoge optisch aktive Biphenylverbindungen ist nur wenig bekannt[24,25], lediglich einige inaktive Derivate dieses Typs

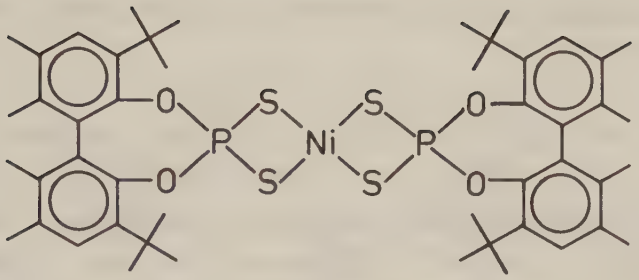
sind beschrieben[26-33]. Während die Rhodium(I)-Komplexe mit optisch aktiven Liganden 1a,b,c,d als Hydrierungskatalysatoren sehr hohe Enantioselektivität zeigen[17-20] und optisch aktives 1f[22] erfolgreich zur chromatografischen Trennung racemischer Helicene eingesetzt wurde, erwies sich der Nickel(II)-Komplex mit (S)-1g bei der Adduktbildung mit racemischen Lewisbasen sonderbarerweise als überhaupt nicht enantioselektiv[23].

Es hatte sich nämlich gezeigt[23,34], daß andere optisch aktive planare Dithiophosphato-nickel(II)-komplexe gemäß



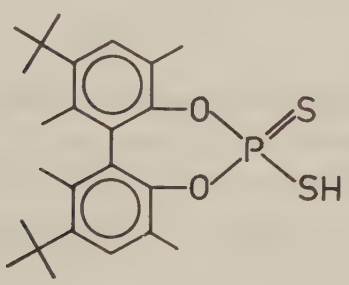
mit racemischen Lewisbasen B enantioselektiv oktaedrische Diaddukte bilden.

Um festzustellen, ob auch axial chirale Dithiophosphatokomplexe zur enantioselektiven Adduktbildung befähigt sind und um allgemein die Kenntnisse über axial chirale Phosphorverbindungen zu vertiefen, sowie um das bereits in einer vorangegangenen Arbeit[25] konstatierte Phänomen des Chirodichroismus des Komplexes 2 aufzuklären, werden in dieser Arbeit substituierte Biphenylylendithiophosphorsäureester und ihre Derivate untersucht.

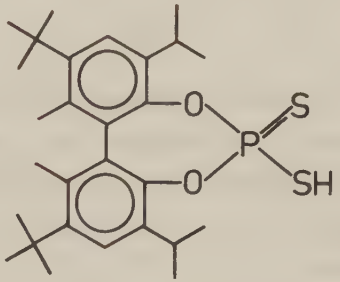


2

Zu diesem Zweck sollen z.B. die Dithiophosphorsäureester 3 und 4 synthetisiert und in optisch reiner Form dargestellt werden.



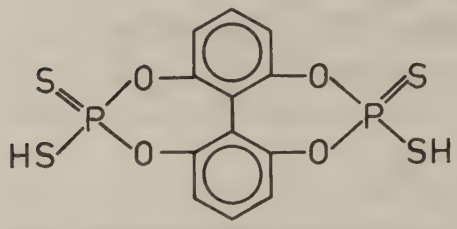
3



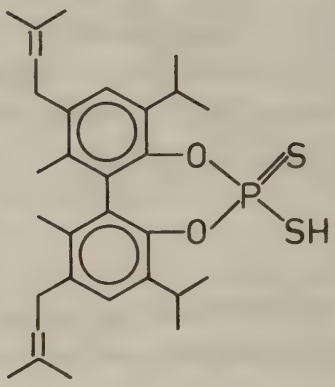
4

Im Hinblick auf eine spätere Fixierung der Nickelkomplexe auf einem Träger sind die Komplexbildner 5 und 6 von Interesse. Die Verbindung 5 sollte zu koordinationspolymeren und damit schwerlöslichen Komplexen führen, die man daher als unlösliche Schicht auf einem inerten Träger aufziehen könnte[35]. Verbindungen vom Typ 6 hingegen könnten entweder durch Kopolymerisation in unlösliche aktive Materialien überführt werden[36] oder aber durch Reaktion der allylischen Doppelbindung mit $HSi(OR)_3$[37-40] und nachfolgender Umsetzung dieses Produktes

mit Silikagel über Si-O-Si-Bindungen an diesen Träger fixiert werden[41-43].

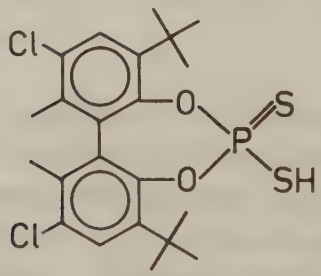


5

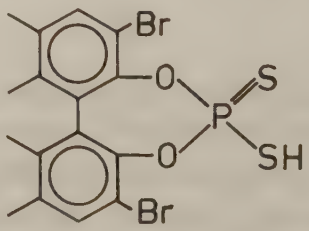


6

Um zu prüfen, inwieweit die Art der Substituenten im Biphenylsystem die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Biphenylylendithiophosphorsäureester und ihrer Derivate bestimmt, sollen weiterhin die Verbindungen 7 und 8 untersucht werden.



7



8

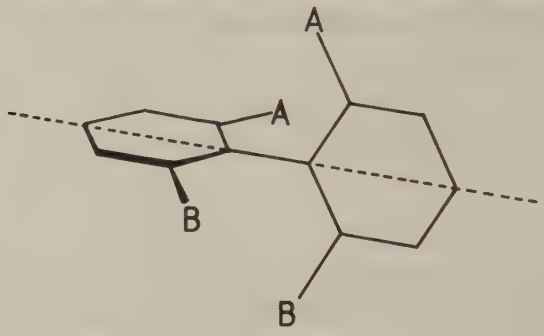
Diese weisen nämlich zwar analoge sterische Verhältnisse wie der Ligand von 2 und der Ester 3 auf (der van der Waals-Radius des kovalent gebundenen Broms in 8 ist annähernd gleich dem

einer Methylgruppe), haben jedoch völlig andere elektronische Parameter.

Unter diesen Aspekten wurden daher eine Reihe neuer Dithiophosphorsäureester BpP(S)SH sowie sich von ihnen ableitende Derivate und Metallkomplexe dargestellt, um ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften eingehend zu untersuchen. Über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

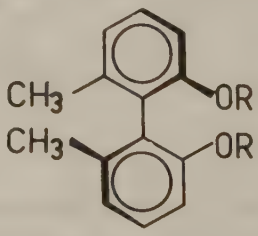
1.1 Axiale Chiralität und Zuordnung der absoluten Konfiguration

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen enthalten das 2,2',6,6'-substituierte Biphenylsystem 9, dessen Chiralitätselement die Verbindungsachse der beiden Benzolringe ist, sofern die Reste A und B verschieden sind und die freie Drehbarkeit um diese Achse eingeschränkt ist.



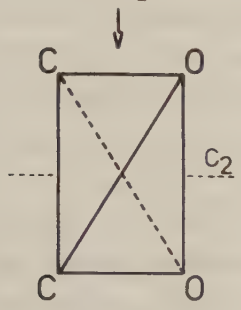
9

Da die zweite Bedingung nicht erfüllt ist, wenn nur zwei Substituenten in ortho-Stellung zur chiralen Achse vorhanden sind[44-48] (Ausnahme[49]), kann der unsubstituierte Biphenylylendithiophosphorsäureester (A-A = B = H) nicht in optisch aktiver Form erhalten werden[23,33]. Auch drei Substituenten an der chiralen Achse führen noch zu Verbindungen, die bei Raumtemperatur schnell racemisieren[50]. Das tetrasubstituierte Biphenolsystem 10, die Grundeinheit aller hier beschriebenen Verbindungen, racemisiert hingegen bei Zimmertemperatur nicht merklich[50].

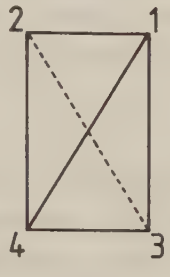


10

Die Zuordnung der absoluten Konfiguration geschieht gemäß den IUPAC-Regeln[51] folgendermaßen: Man ersetzt die Struktur 10 durch ein elongiertes Tetraeder 11a, dessen Ecken durch die Substituenten an den Kohlenstoffatomen 2,2',6 und 6' gebildet werden (einziges Symmetrieelement dieses Körpers ist die eingezeichnete zweizählige Achse, d.h. die Punktgruppe von 11a sowie von 10 ist C_2).



11a



11b

11c

Betrachtet man dieses Tetraeder entlang der chiralen Achse (siehe Pfeil in 11a), wobei es belanglos ist, von welchem Ende, so bekommt das dem Betrachter nähere Substituentenpaar die Nummern 1 und 2, das entferntere 3 und 4, jeweils in der Reihenfolge ihrer Preferenz nach den Regeln von CAHN, INGOLD und PRELOG[52], d.h. der Substituent mit der höheren Ordnungszahl erhält die kleinere Nummer.

Dreht man das so erhaltenen Tetraeder 11b, bis die Ecke mit der niedrigsten Preferenz, also die Nummer 4, nach hinten weist, so sind die übrigen Zahlen auf der vorderen Dreiecksfläche des Tetraeders im Uhrzeiger- oder Gegenuhrzeigersinn angeordnet, entsprechend der R- bzw. der S-Konfiguration. Im obigen Beispiel ergibt sich so aus 11c für 10 die R-Konfiguration.

1.2 Nomenklatur

Den Nomenklaturregeln der IUPAC[53] folgend, muß man die in der Einleitung vorgestellten Verbindungen gemäß dem HANTZSCH-WIDMANN-PATTERSON-System[54] als substituierte Dibenzo[d:f]-2-mercapto-2-thio-1,3,2-dioxaphosphepine bezeichnen. Da dies zu sehr unübersichtlichen Substanzbezeichnungen führt (4 ist z.B. 6,9-Di-t-butyl-2-mercapto-7,8-dimethyl-4,11-di-i-propyl-2-thio-dibenzo-[1,2-d:1,2-f]-1,3,2-dioxaphosphepin) wird hier im folgenden eine systematische Nomenklatur verwendet, die vom Biphenylgerüst ausgeht.

Die Bezifferung der Ringe erfolgt dabei so, daß der chiralen Achse, d.h. den Kohlenstoffatomen an der Bindung zwischen den Aromaten, die Ziffern 1 und 1' zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome, die den Sauerstoffrest tragen, erhalten die Nummern 2 und 2'; alle anderen folgen daraus unmittelbar (vergl. Lit.[17,18,21,23,24]).

Die vollständigen Namen der Verbindungen 3-8, bei denen es sich im eigentlichen Sinne um saure Ester, bzw. Estersäuren, handelt, lauten also:

3 : O,O'-(5,5'-Di-t-butyl-3,3',6,6'-tetramethyl-biphenyl-2,2'-diyl)dithiophosphorsäureester

4 : O,O'-(5,5'-Di-t-butyl-6,6'-dimethyl-3,3'-di-i-propyl-biphenyl-2,2'-diyl)dithiophosphorsäureester

5 : O,O',O'',O'''-(Biphenyl-2,2'6,6'-tetryl)dithiophosphorsäureester

6 : O,O'-(5,5'-Bis(o-dimethylallyl)-6,6'-dimethyl-3,3'-di-i-propyl-biphenyl-2,2'diyl)dithiophosphorsäureester

7 : O,O'-(5,5'-Dichloro-3,3'-di-t-butyl-6,6'-dimethyl-biphenyl-2,2'-diyl)dithiophosphorsäureester

8 : O,O'-(3,3'-Dibromo-5,5',6,6'-tetramethyl-biphenyl-2,2'-diyl) dithiophosphorsäureester

Da auch diese Namen für den wiederholten Gebrauch zu unhandlich sind, werden in dieser Arbeit folgende Abkürzungen benützt:

3 = $Bp^2P(S)SH$

4 = $Bp^3P(S)SH$

5 = $Bp^7(PSSH)_2$

6 = $Bp^5P(S)SH$

7 = $Bp^4P(S)SH$

8 = $Bp^6P(S)SH$

wobei die Hochzahlen die chronologische Reihenfolge der Synthese dieser Verbindungen wiederspiegeln.

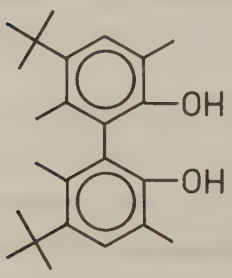
Diese Abkürzungen finden analog auch bei den Derivaten und Komplexen Verwendung; z.B. wird 2 als $(Bp^1PS_2)_2Ni$ und ein Disulfan allgemein verkürzt als $(BpP(S)S)_2$ bezeichnet.

Eine Übersicht der Formeln der Biphenylgerüste Bp^1 - Bp^6 befindet sich auf der letzten Seite des Kapitels 10 Zusammenfassung.

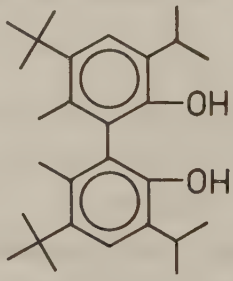
2 Synthese der substituierten Biphenylylendithiophosphorsäureester BpP(S)SH

2.1 Synthese der Biphenole

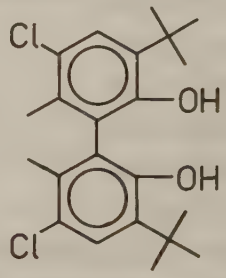
Die als Ausgangssubstanzen für die Synthese der O,O'-Biphenylylendithiophosphorsäureester 3, 4 und 7 benötigten Biphenole 12, 13 und 14 werden alle durch oxidative Kopplung der entsprechenden Phenole gewonnen.



12



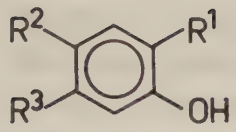
13



14

Bei der Oxidation von Phenolen entstehen Phenoxyradikale als reaktive Zwischenprodukte, die unter C-C- oder C-O-Bindungsbildung in ortho- oder para-Stellung zur Hydroxygruppe reagieren können[55]. Stehen alle Kopplungsmöglichkeiten zur Verfügung, so überwiegt zwar eindeutig die ortho-ortho-Kopplung zum hier gewünschten 2,2'-Biphenolsystem, aber es entstehen auch die anderen möglichen Produkte in vergleichbarer Menge[56].

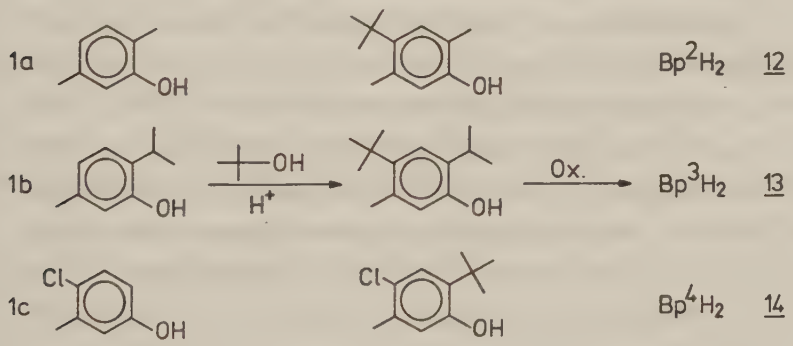
Um die Reaktion gezielter ablaufen zu lassen, ist es zweckmäßig, eine ortho- und die para-Position durch Substituenten zu blockieren (R^1 und R^2 in 15).



15

Als unvermeidbare Nebenreaktion verbleibt dann nur noch die C-O-Kopplung unter Bildung von Diarylethern, die auch bei der Synthese in unterschiedlichem Ausmaß beobachtet wird. Der Substituent R^3 dient zur Beschränkung der freien Drehbarkeit um die chirale Achse der entstehenden Biphenole, denn nur Biaryle, die in allen vier ortho-Positionen zur Bindungsachse substituiert sind, haben eine so hohe Racemisierungsenergie, daß sie bei Raumtemperatur optisch stabil sind (vgl. Kap. 1.1 und dort zitierte Literatur).

Die zur Synthese von 12, 13 und 14 benötigten Phenole wurden aus kommerziell erhältlichem Material durch Friedel-Crafts-Alkylierung mit t-Butanol gemäß Gleichung 1 a-c hergestellt.



Von der Vielzahl geeigneter Oxidationsmittel, wie z.B. $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$ und HNO_3, die bereits 1896 von K. AUWERS zur Phenolkopplung von Pseudocumol eingesetzt wurden[57], haben sich vor allem die Einelektronenoxidationsmittel Fe^{III} und Cu^{II} präparativ gut bewährt[58-63].

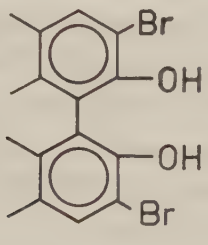
Da Kopplungsversuche mit Kupfer(II)benzoat[63] bei den in dieser Arbeit beschriebenen Fällen keine befriedigenden Ausbeuten ergaben, wurden alle Oxidationen mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung nach einer modifizierten Vorschrift von HEWGILL[60] durchgeführt. Eine Oxidation mit dem preiswerteren $FeCl_3$ in neutraler Lösung[23] war auf Grund der schlechten Wasserlöslichkeit der Phenole nicht möglich.

Die Biphenole scheiden sich bei der Reaktion als plastische Harze ab, aus denen sie durch Umkristallisation aus Heptan kristallin gewonnen werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 70% für 12 und 55% für 14.

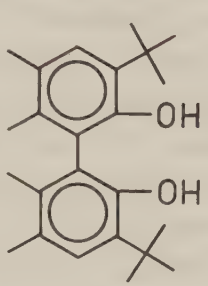
Das nach der Kristallisation noch im Heptan enthaltene Biphenol wird durch Einengen zur Trockne und Abdestillieren unveränderten Ausgangsproduktes im Vakuum als Rückstand isoliert. Auch diese weniger reine Charge läßt sich zur Dithiophosphorsäureestersynthese (Kapitel 2.2.1) verwenden, wobei naturgemäß schlechtere Ausbeuten als mit den kristallinen Biphenolen erhalten werden und ein mehrmaliges Umkristallisieren der entstandenen Ester nötig ist. Die Gesamtausbeute der Biphenolsynthese kann so auf ca. 90% gesteigert werden.

Zur Darstellung von 16 kann man analog verfahren und 3,4-Dimethylphenol erst bromieren und dann oxidieren. Da die Ausbeute bei der Oxidation mit weniger als 50% aber sehr schlecht ist, bietet sich ein anderer Darstellungsweg an:
Das nach einer modifizierten Literaturvorschrift[25,63] mit ca.

90% Ausbeute kristallin erhältliche Biphenol 17 wird in siedendem CCl_4 unter Zusatz von Eisenpulver mit 75%iger Ausbeute bromiert, wobei die tert.-Butylgruppe als Butylbromid abgespalten wird. Die Gesamtausbeute bei dieser Methode ist mit ca. 70% deutlich höher als bei der oben beschriebenen direkten Darstellung.

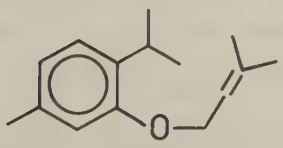


16

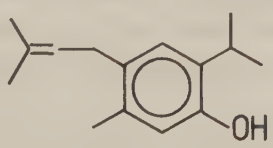


17

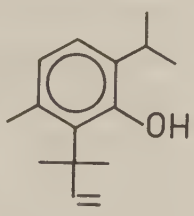
Zur Darstellung von 18 geht man vom preisgünstigen Thymol aus. Dieses wird mit Dimethylallylbromid in den Dimethylallylether 19a übergeführt, der dann einer doppelten Claisenumlagerung[64,65] zum 4-(3',3'-Dimethylallyl)-thymol 19b unterworfen wird. Versuche, das teure Dimethylallylbromid durch das wesentlich kostengünstigere Allylbromid zu ersetzen, führten bei der Claisenumlagerung zu unterschiedlichen Produkten, überwiegend mit Allylsubstitution in ortho-Stellung zur Hydroxygruppe, die destillativ nicht trennbar waren.



19a



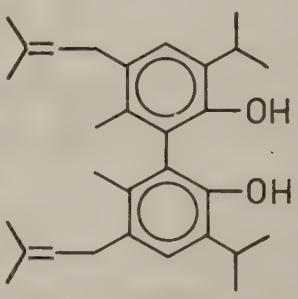
19b



20

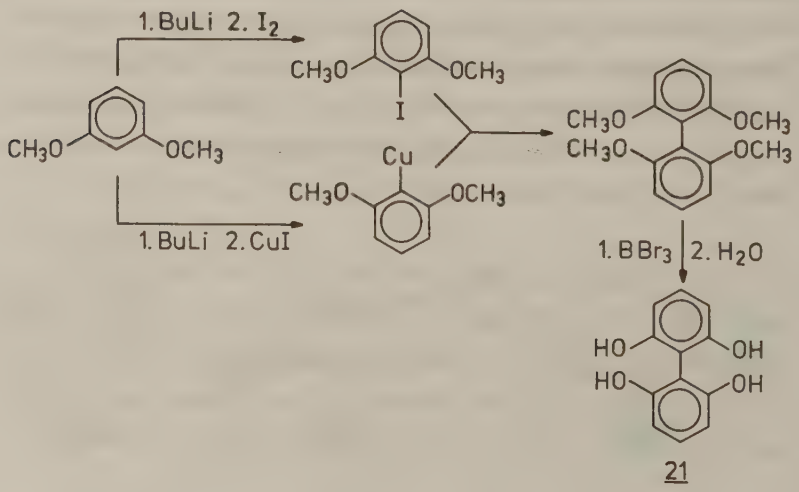
Dagegen verläuft die Claisenumlagerung der Dimethylallylgruppe einheitlich und in guter Ausbeute. Möglicherweise ist dies auf die Instabilität des bei der ersten Claisenumlagerung gebildeten Zwischenproduktes 20 (hervorgerufen durch die sterische Behinderung am quartären Kohlenstoffatom der Allylgruppe) zurückzuführen, das bereitwillig eine zweite Claisenumlagerung zu 19b durchläuft. Dies ist bei Vorliegen eines unsubstituierten Allylrest offensichtlich nicht der Fall.

Das Phenol 19 wird wie oben beschrieben mit Kaliumhexacyanoferrat(III) oxidiert. Allerdings gelang es nicht 18 kristallin zu erhalten, sondern stets nur als farbloses viskoses Öl, das dann zur Synthese von $Bp^5P(S)SH$ 6 eingesetzt wurde.



18

2,2',6,6'-Tetrahydroxybiphenyl 21 als Edukt zur Darstellung von $Bp^7(PSSH)_2$ 5 wurde nach Lit.[66] auf folgendem Weg hergestellt:



21

2.2 Umsetzung der Biphenole mit P_4S_{10}

2.2.1 Die Dithiophosphorsäureester BpP(S)SH

Im allgemeinen reagieren Alkohole und Phenole leicht und schnell, oft sogar heftig exotherm[67,68], mit P_4S_{10} gemäß

$$8\ ROH + P_4S_{10} \rightarrow 4\ (RO)_2P(S)SH + 2\ H_2S$$

unter Bildung von Dithiophosphorsäureestern $(RO)_2P(S)SH$. 2,2'-Biphenol und 2,2'-Binaphthol reagieren deutlich träger. In siedendem Chlorbenzol lassen aber auch sie sich ohne Schwierigkeiten umsetzen[23,33].

Im Falle der Biphenole Bp^3H_2 13 und Bp^4H_2 14 jedoch ist selbst in siedendem Dichlorbenzol bei Zusatz stöchiometrischer Mengen Tributylamin keine nennenswerter Umsetzung zu erzielen. In Gegenwart tertiärer Amine verlaufen nämlich Reaktionen von Alkoholen und Phenolen mit P_4S_{10} sonst mit besseren Ausbeuten bei milderen Reaktionsbedingungen[69,70]. Hierbei bilden sich nach

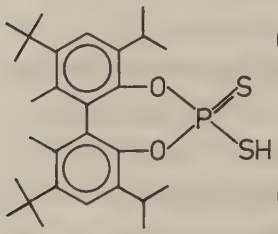
$$8\ ROH + P_4S_{10} + 4\ NR_3' \rightarrow 4\ (RO)_2PS_2^-\ HNR_3'^+ + 2\ H_2S$$

die Ammoniumsalze der Dithiophosphorsäureester.

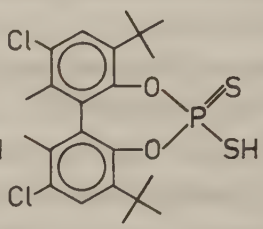
Die Verbindungen $Bp^3P(S)SH$ 4 und $Bp^4P(S)SH$ 7 entstehen jedoch analog dem in der vorausgegangenen Diplomarbeit synthetisierten $Bp^1P(S)SH$ 22 beim Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen Biphenol und P_4S_{10} in einem Stickstoffstrom bei ca. 180-200 °C.

Nach Umkristallisieren erhält man die kristallinen Dithiophosphorsäureester in Ausbeuten zwischen 60% und 80%. Leitet man in

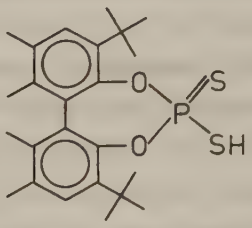
die Mutterlauge Ammoniakgas ein, so fällt eine weitere Menge Ester als Ammoniumsalz aus, so daß Gesamtausbeuten von ca. 90% resultieren.



4

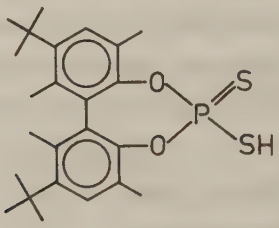


7

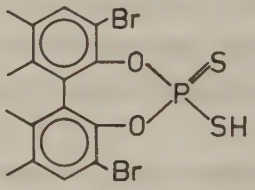


22

Auch zur Darstellung der Dithiophosphorsäureester $Bp^2P(S)SH$ 3 und $Bp^6P(S)SH$ 8 hat sich diese Darstellungsvariante bewährt, obwohl hierbei auch eine entsprechende Umsetzung mit P_4S_{10} in siedendem Chlorbenzol unter Zusatz stöchiometrischer Mengen Tributylamin möglich ist.



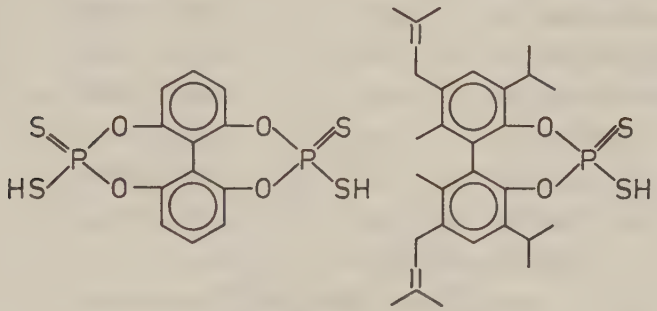
3



8

Auf beiden Wegen erzielt man Ausbeuten von ca. 80%. Die Tributylammoniumsalze sind auf Grund ihrer hervorragenden Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln aber bei nachfolgenden Synthesen nur schwer von ihren Umsetzungsprodukten, z.B. Komplexen oder S-Estern, zu trennen; deshalb wurden die NH_4^+-Salze, über die im nächsten Kapitel berichtet wird, bevorzugt zu den später beschriebenen Synthesen eingesetzt.

Für die Verbindungen $Bp^7(PSSH)$ 5 und $Bp^5P(S)SH$ 6 ist die Umsetzung in Chlorbenzol mit Tributylamin der einzig gangbare Weg ihrer Darstellung.



5 6

Die freien Säuren 5 und 6 können aus Lösungen ihrer Tributylammoniumsalze durch Ansäuern gewonnen werden. Des weiteren ist 5 auch durch direkte Umsetzung des Biphenols 21 mit P_4S_{10} in Chlorbenzol ohne Aminzusatz bei allerdings längerer Reaktionszeit und in geringerer Ausbeute zugänglich.

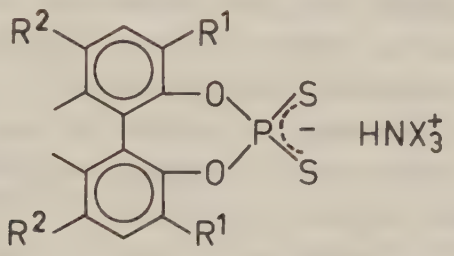
Die wichtigsten Daten der Dithiophosphorsäureester BpP(S)SH sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Alle Verbindungen BpP(S)SH, mit Ausnahme von $Bp^7(PSSH)$ 5, sind in wenig polaren Lösungsmitteln wie Toluol, chlorierten Kohlenwasserstoffen, höheren Alkoholen und Ether sowie in einigen polaren Lösungsmitteln wie Aceton und THF gut löslich. 5 löst sich dagegen nur in polaren Lösungsmitteln, aber nicht in Wasser. Osmometrischen Messungen an ca. 0.015 molalen Lösungen in Toluol zufolge, liegen alle BpP(S)SH unabhängig von der Größe der Substituenten in diesem Lösungsmittel praktisch monomer vor.

BpP(S)SH		Schmp.[°C]	δ_P [ppm]
$Bp^1P(S)SH$	22	205	87.3 ($CHCl_3$)
$Bp^2P(S)SH$	3	237	90.6 ($CHCl_3$)
$Bp^3P(S)SH$	4	232	88.5 ($CHCl_3$)
$Bp^4P(S)SH$	7	217	88.3 ($CHCl_3$)
$Bp^5P(S)SH$	6	166	94.8 ($CHCl_3$)
$Bp^6P(S)SH$	8	226	91.7 ($CHCl_3$)
$Bp^7P(S)SH$	5	320	82.6 (Isopr.)

Tab. 1: Schmelzpunkte und δ_P-Werte der Dithiophosphorsäureester BpP(S)SH

2.2.2 Die Ammoniumsalze $BpPS_2^- NH_4^+$ und $BpPS_2^- HNR_3^+$

Die Synthese der Tributylammoniumsalze 23b, 23f und 23g wurde bereits im vorigen Kapitel beschrieben, wo sie bei der Darstellung der ihnen zugrunde liegenden Dithiophosphorsäureester $Bp^2P(S)SH$, $Bp^5P(S)SH$ und $Bp^6P(S)SH$ primär entstanden.



23

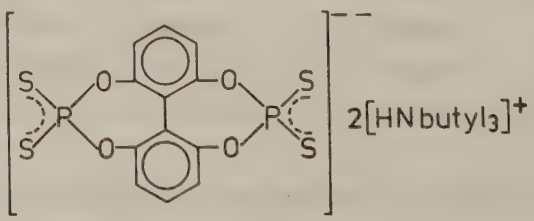
	R^1	R^2	X	
a	t-Butyl	Methyl	H	$Bp^1PS_2^- NH_4^+$
b	Methyl	t-Butyl	n-Butyl	$Bp^2PS_2^- HNbutyl_3^+$
c	Methyl	t-Butyl	H	$Bp^2PS_2^- NH_4^+$
d	i-Propyl	t-Butyl	H	$Bp^3PS_2^- NH_4^+$
e	t-Butyl	Cl	H	$Bp^4PS_2^- NH_4^+$
f	i-Propyl	Dimethylallyl	n-Butyl	$Bp^5PS_2^- HNbutyl_3^+$
g	Br	Methyl	n-Butyl	$Bp^6PS_2^- HNbutyl_3^+$
h	Br	Methyl	H	$Bp^6PS_2^- NH_4^+$

Die NH_4^+-Salze werden aus Lösungen der Säuren BpP(S)SH in Toluol oder Ether durch Einleiten von Ammoniakgas in kristalliner Form quantitativ gefällt.

Eine Ausnahme stellt 23d dar, das bei Fällung aus Ether als Dietherat auskristallisiert, dessen Konstitution sowohl durch ^{1}H-NMR- und IR-Spektroskopie als auch durch Elementaranalyse erhärtet werden konnte. Der Schmelzpunkt des Etherats ist allerdings der gleiche, wie der des etherfreien, z.B. aus Toluol gefällten Ammoniumsalzes. Die Ethermoleküle werden demnach offensichtlich unterhalb des Schmelzpunktes von 286°C vollständig abgegeben.

Diese Eigenschaft, Lösungsmittelmoleküle in zum Teil definierter Stöchiometrie im Feststoff zu binden, ist an Verbindungen mit der Struktureinheit des Biphenyls oder Binaphthyls häufig beobachtet worden [23 und dort zitierte Literatur]. Auch das axial chirale 2,2'-Biphenylylenthiophosphat kristallisiert aus Ether als 1:1-Solvat[33].

Während sich die NH_4^+-Salze gut in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol und Aceton, aber nicht in Wasser lösen, sind die Tributylammoniumsalze in diesen Lösungsmitteln wesentlich schlechter löslich. Die besten Lösungsmittel für diese Verbindungen sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, Aromaten oder Ether. Dies gilt auch für 24, dessen Synthese im vorigen Kapitel bereits beschrieben wurde.



24

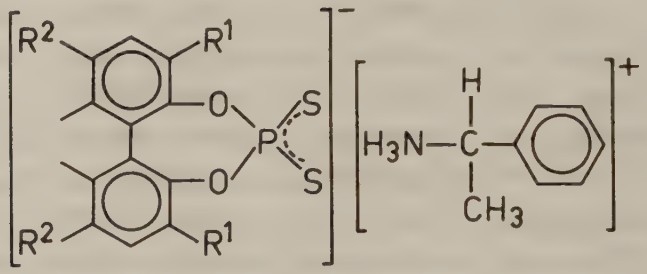
Einige Daten der Verbindungen 23 a-h und 24 sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

$BpPS_2^-$ HNR_3^+	Schmp.[°C]	δ_P [ppm]
23a	245	119.2 (EtOH)
23b	128-131	120.5 ($CHCl_3$)
23c	270	122.9 (EtOH)
23d	286	121.9 (EtOH)
23e	237	120.6 (EtOH)
23f	169-173	119.2 ($CHCl_3$)
23g	116-119	123.6 ($CHCl_3$)
23h	302	124.9 (EtOH)
24	215	130.2 ($CHCl_3$)

Tab. 2: Schmelzpunkte und δ_P-Werte der Ammoniumsalze

2.2.3 Die α-Methylbenzylammoniumsalze $BpPS_2^-$ MBA^+

Durch Umsetzung der racemischen Säuren BpP(S)SH mit (+)- bzw. (-)-α-Methylbenzylamin (MBA) in Toluol wurden diastereomere Salze 25a-e erhalten, die im Falle der Derivate von Bp^1, Bp^2 und Bp^3 durch fraktionierte Kristallisation in ihre optisch reinen Diastereomeren zerlegt werden konnten.



25

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$Bp^1PS_2^-$ MBA^+
b	Methyl	t-Butyl	$Bp^2PS_2^-$ MBA^+
c	i-Propyl	t-Butyl	$Bp^3PS_2^-$ MBA^+
d	t-Butyl	Cl	$Bp^4PS_2^-$ MBA^+
e	Brom	Methyl	$Bp^6PS_2^-$ MBA^+

MBA bot sich als Racematspaltungsagens an, da hiermit schon im Falle von Bp^1P(S)SH gute Ergebnisse erzielt worden waren[25], die in dieser Arbeit hinsichtlich der Ausbeute noch verbessert werden konnten.

Einige Eigenschaften der racemischen Methylbenzylammoniumsalze (±)-$BpPS_2^-$ (+)-MBA^+ bzw. (±)-$BpPS_2^-$ (-)-MBA sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Diastereomeren (+)-$BpPS_2^-$ (+)-MBA^+ und (-)-$BpPS_2^-$ (+)-MBA^+ (bzw. (+)-$BpPS_2^-$ (-)MBA^+ und (-)-$BpPS_2^-$ (-)-MBA^+ bei Verwendung von (-)-MBA) sollten zu zwei Resonanzen im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum führen, wie dies z.B. bei den Chininsalzen der 4-Methoxyphenylmethylthiophosphinsäure der Falle war[71]. Jedoch konnte für sämtliche Verbindungen 25a-d in allen Lösungsmitteln, die einerseits polar genug sind, um die Salze in ausreichender Menge zu lösen, andererseits aber so apolar wie möglich, um die Bildung von Ionenpaaren zu erleichtern, nur eine Resonanz beobachtet werden.

(±)-$BpPS_2^-$ MBA^+		Schmp.[°C]	δ_P [ppm]
(±)$Bp^1PS_2^-$ MBA^+	25a	244	117.5 ($CHCl_3$)
(±)$Bp^2PS_2^-$ MBA^+	25b	97-111	120.9 ($CHCl_3$)
(±)$Bp^3PS_2^-$ MBA^+	25c	265-272	121.6 ($CHCl_3$)
(±)$Bp^4PS_2^-$ MBA^+	25d	214-217	120.3 ($CHCl_3$)
(±)$Bp^6PS_2^-$ MBA^+	25e	272-274	124.5 (Isopr.)

Tab.3: Schmelzpunkte und δ_P-Werte der Methylbenzylammoniumsalze

Das für ein Diastereomerengemisch zu erwartende Schmelzpunktintervall zeigen nur die Verbindungen 25b und 25c, während 25a sogar sehr scharf bei 244°C schmilzt[25].

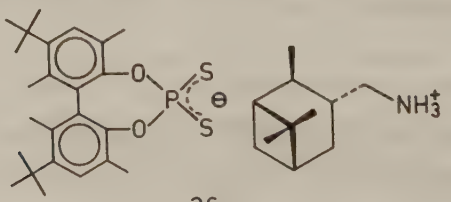
Wie bereits erwähnt, lassen sich die racemischen Ester $Bp^1P(S)SH$, $Bp^2P(S)SH$ und $Bp^3P(S)SH$ durch fraktionierte Kristal-

lisation ihrer (+)- bzw. (-)-α-Methylbenzylammoniumsalze in die optischen Antipoden spalten, während dies bei den Derivaten von Bp^4 und Bp^6 bisher nicht gelang. Hierbei ergaben sich bei einmaligem Umkristallisieren folgende Ergebnisse, die analog für die (-)-MBA-Derivate gelten:

Diastereomeres Salz	umkristallisiert aus		Ausbeute	e.e.*
$(\pm)$-$Bp^1PS_2^-$ (+)-MBA^+	$CHCl_3$/Ligroin	1:1	70%	90% (-)
$(\pm)$-$Bp^2PS_2^-$ (+)-MBA^+	Methylcyclohexan		25%	95% (-)
$(\pm)$-$Bp^3PS_2^-$ (+)-MBA^+	CCl_4/Toluol	1:1	60%	90% (+)

Durch mehrmaliges Umkristallisieren sind die optisch reinen schwerer löslichen Diastereomeren:
(-)-$Bp^1PS_2^-$ (+)-MBA^+, (-)-$Bp^2PS_2^-$ (+)-MBA^+, (+)-$Bp^3PS_2^-$ (+)-MBA^+ in Ausbeuten von 60% bzw. 20% und 50% zugänglich.

Versuche zur Racematspaltung von $Bp^2P(S)SH$ durch fraktionierte Kristallisation des (-)-Methylpinanammoniumsalzes 26, die aufgrund der schlechten Ausbeute bei der Racematspaltung mittels MBA durchgeführt wurden, verliefen negativ.



26

*e.e. = optische Reinheit (enantiomeric excess) = $\frac{[\alpha]_\lambda \text{ (gemessen)}}{[\alpha]_\lambda \text{ (optisch rein)}} \times 100\ [\%]$

Die optische Reinheit dieser α-Methylbenzylammoniumsalze wurde wie folgt gesichert:

a) erneutes Umkristallisieren ändert die molare Drehung nicht;

b) die mittels dieser α-Methylbenzylammoniumsalze gewonnenen Nickelkomplexe $[(-)\text{-}BpPS_2]_2Ni$ bzw. $[(+)\text{-}BpPS_2]_2Ni$ zeigen im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum jeweils nur eine Resonanz, während die racemischen Komplexe $[(\pm)\text{-}BpPS_2]_2Ni$ deren zwei aufweisen, wie in Kap. 3.2.1 näher erläutert wird (vergl.[25,72]);

c) für die optisch reinen Disulfane $(BpP(S)S)_2$ und Palladiumkomplexe $(BpPS_2)_2Pd$ gilt das unter b) aufgeführte analog;

d) HPLC mit racemischen $[(\pm)\text{-}BpPS_2]_2Pd$ ergab zwei Peaks, mit optisch reinen Komplexen jedoch jeweils nur einen einzigen (vergl. Kap. 3.3.1).

Schmelzpunkte und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Enantiomeren (+)-$BpPS_2^-$ (-)-MBA^+ und (-)-$BpPS_2^-$ (+)-MBA^+ sind erwartungsgemäß identisch (erstere unterscheiden sich natürlich von denen der racemischen Substanzen, während in den δ_P-Werten kein Unterschied festzustellen ist), wohingegen sich die ORD-Kurven spiegelbildlich verhalten. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Abb. 1 nur die ORD-Kurven der (-)-$BpPS_2^-$-Enantiomere wiedergegeben.

Die große Ähnlichkeit der ORD-Spektren zeigt, daß der Einfluß des Kations MBA^+ auf die spezifische Drehung im beobachteten Bereich nur sehr gering ist. Sonst müßte sich nämlich die ORD-Kurve von (-)-$Bp^3PS_2^-$ (-)-MBA^+ von denen der anderen beiden Verbindungen, die das (+)-MBA^+-Kation enthalten, deutlich unterscheiden. Um diese Aussage zu erhärten wurde aus (-)-$Bp^1PS_2^-$

(+)-MBA$^+$ durch Ansäuern einer methanolischen Lösung die freie Säure (-)-Bp^{1}P(S)SH gewonnen und ihr ORD-Spektrum zum Vergleich mit in Abb. 1 übernommen. Wie ersichtlich ist der Unterschied zum Methylbenzylammoniumsalz nur gering.

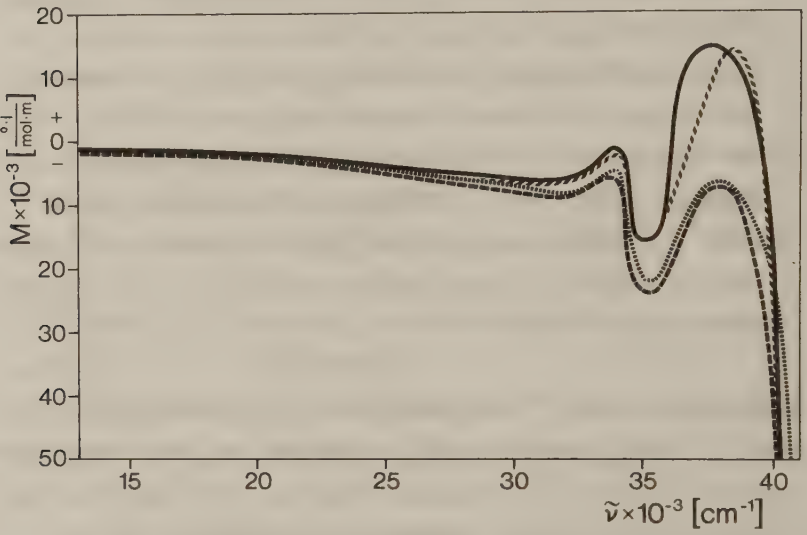


Abb. 1: ORD-Spektren von (-)-Bp^{1}PS$_2^-$ (+)-MBA$^+$ (CHCl$_3$, 20°C)

(-)-Bp^{2}PS$_2^-$ (+)-MBA$^+$

(-)-Bp^{3}PS$_2^-$ (-)-MBA$^+$

(-)-Bp^{1}P(S)SH

Diese Befunde sind durchaus plausibel, denn Biarylderivate als Systeme mit axialer Chiralität zeigen wesentlich höhere Beträge der optischen Drehung als Verbindungen mit chiralem Zentrum, wie z.B. MBA. Bei zentral chiralen Verbindungen wird nämlich ein dem chiralen Zentrum benachbarter lediglich "asymmetrisch gestörter" Chromophor[73] beobachtet, während bei Biarylen der

Arylchromophor zugleich Chiralitätselement und damit ein "inhärenter" Chromophor[73] ist. Lage und Vorzeichen der Cotton-effekte der untersuchten Verbindungen sind in Tab.4 aufgeführt.

Hierzu sei folgendes angemerkt:
Da bei allen ORD-Spektren in dieser Arbeit die molare Drehung [M]gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen ist, entspricht eine positive Steigung am Wendepunkt der Kurve einem negativen Cottoneffekt, während bei den traditionellen [M]/λ-Diagrammen Vorzeichen der Steigung und Signum des Cotton-effektes übereinstimmen. Bei dieser Auftragung von [M] gegen die von links nach rechts steigende Wellenzahl ergibt sich ein leichterer Vergleich von ORD- und UV-Spektren, sowie eine visuelle Bandenverbreiterung bei zunehmender Wellenzahl, die das ORD-Spektrum in diesem Bereich übersichtlicher gestaltet, als dies bei den dichtgedrängten Banden in herkömmlicher Darstellung[23,74,75] der Fall ist.

Für 6,6'-Dimethylbiaryle die in 2,2'-Stellung verbrückt sind, und dies trifft für alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen zu, gilt nach MISLOW et al[76], daß positive Cotton-effekte um 40500 cm^{-1} und 35500 cm^{-1} (wobei der erstere in der Regel eine größere Amplitude aufweist) auf eine (R)-Konfiguration dieses Biarylsystems schließen lassen. Den hier beschriebenen (-)-$BpPS_2$-Systemen kommt demnach die (R)-Konfiguration zu; eine Zuordnung die durch anomale Röntgenstreuung an Einkristallen von $[(-)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ und $[(-)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$ bestätigt werden konnte (vergl. Kap. 3.2.4 und Lit.[23,77,91]).

Verbindung	CE [cm^{-1}]	Signum	UV [cm^{-1}]
(-)$Bp^1PS_2^-$(+)MBA^+	34500	+	34700
(-)25a(+)	36100	-	35900
	39900	+	39800
(-)$Bp^2PS_2^-$(+)MBA^+	34400	+	34600
(-)25b(+)	36400	-	36300
	40000	+	39500
(-)$Bp^3PS_2^-$(-)MBA^+	34600	+	34600
(-)25c(-)	36400	-	36000
	40300	+	39600
(-)$Bp^1P(S)SH$	34500	+	34700
(-)22	36600	-	36200
	39700	+	39800

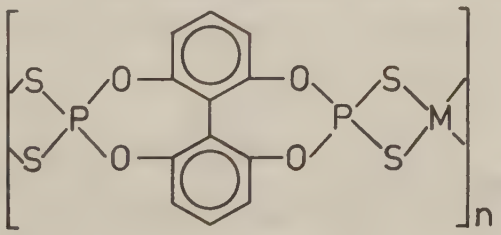
Tab. 4: Lage und Vorzeichen der Cottoneffekte CE und der UV-Extinktionsmaxima der (-)-$BpPS_2^-$-Methylbenzylammoniumsalze und der Säure $Bp^1P(S)SH$ ($CHCl_3$)

3 Präparation und Eigenschaften der Metallkomplexe

3.1 Die koordinationspolymeren Komplexe von $Bp^7(PSSH)_2$

Die bifunktionelle Säure $Bp^7(PSSH)_2$ 5 (vgl. S.4) wurde synthetisiert, um mit ihr koordinationspolymere Komplexe herzustellen, die, auf Träger niedergeschlagen, möglicherweise zur chromatografischen Trennung racemischer Amine verwendbar sind. Über den Einsatz achiraler koordinationspolymerer Dithiophosphinatokomplexe zur gaschromatografischen Trennung von Lewisbasen wurde bereits früher von unserem Arbeitskreis berichtet[35].

$Bp^7(PS_2)_2^{--}(HNbutyl_3)^+_2$ 24 zeigt nur eine geringe Komplexbildungstendenz gegenüber Nickelionen. Versuche 24 mit Nickelacetat oder Nickelacetylacetonat in verschiedenen Lösungsmitteln umzusetzen verliefen ergebnislos. Der Nickelkomplexe 27a ließ sich jedoch aus Nickelchlorid und 24 in siedendem Ethanol darstellen.



27

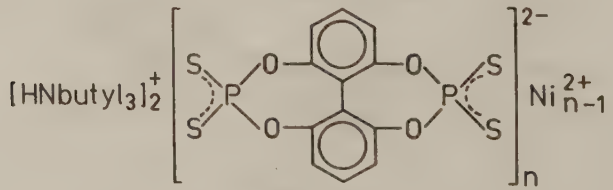
a M = Ni

b M = Pd

Der rotbraune Niederschlag, der hierbei in 75%iger Ausbeute ausfällt, ist als Koordinationspolymer in den meisten Lösungsmitteln erwartungsgemäß unlöslich. Bei Kontakt mit Methanol, Wasser, Pyridin oder Aminen zersetzt er sich unter Abgabe von Ni^{++}-Ionen. Daraus folgt, daß 27a als Reagenz zur chromatografischen Spaltung racemischer Amine offensichtlich ungeeignet ist. Auf weitergehende Untersuchungen, insbesondere eine Racematspaltung von $Bp^{7}(PSSH)_2$, wurde daher verzichtet.

Das UV-VIS-Remissionsspektrum von 27a zeigt zwei Banden bei 15000 cm^{-1} und 18450 cm^{-1}, die, wie auch der nach Faraday[78] bestimmte Diamagnetismus, für das Vorliegen des planar quadratischen NiS_4-Chromophors sprechen[79-85].

Elementaranalysen zufolge lag der Nickelgehalt von 27a stets ca. 15%-20% unter dem berechneten Wert, abhängig von der Größe des bei der Darstellung eingesetzten Überschusses Nickelchlorid. Wahrscheinlich fällt bei der Synthese ein oligomerer Komplex 28 aus, der als Endgruppen noch $HNbutyl_3^+$-Einheiten trägt und der sich aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht mehr weiter umsetzt.



28

Nach der Elementaranalyse wäre n = 8-10. Dem entspricht auch der analytisch gefundene geringe Stickstoffgehalt von ca. 0.6%.

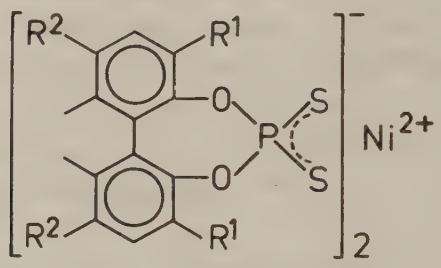
Die Umsetzung von $Bp^{7}(PS_2)_2^{--}(HNbutyl_3^{+})_2$ mit $PdCl_2$ in Methanol verläuft hingegen sehr viel bereitwilliger. Es fällt spontan in praktisch quantitativer Ausbeute ein hellbraunoranger Niederschlag aus, dessen Palladiumgehalt nur geringfügig unter dem für 27b berechneten Wert liegt.

Im UV-VIS-Remissionsspektrum des diamagnetischen Palladiumkomplexes zeigt sich in einer Reihe ansteigender Schultern ein Maximum bei 22900 cm^{-1}, das auf einen planaren Chromophor PdS_4 schließen läßt[86-88].

3.2 Nickel(II)-Komplexe $(BpPS_2)_2Ni$

3.2.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Nickelkomplexe 29a-d und 29f stellt man zweckmäßig durch Umsetzung von $BpPS_2^-NH_4^+$ mit Nickelacetat in Eisessig dar, wobei sie sich als violette Niederschläge abscheiden. 29e wird in Isopropanol synthetisiert und fällt hierbei kristallin aus.



29

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$[Bp^1PS_2]_2Ni$
b	Methyl	t-Butyl	$[Bp^2PS_2]_2Ni$
c	i-Propyl	t-Butyl	$[Bp^3PS_2]_2Ni$
d	t-Butyl	Cl	$[Bp^4PS_2]_2Ni$
e	i-Propyl	Dimethylallyl	$[Bp^5PS_2]_2Ni$
f	Br	Methyl	$[Bp^6PS_2]_2Ni$

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sowie $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Parameter der Nickelkomplexe 29 sind in Tab. 5 zusammengestellt. Während die meisten der hier beschriebenen Nickelkomplexe in chlorierten

Kohlenwasserstoffen und Aromaten gut löslich sind, löst sich 29c nur in Hexachlorbutadien ausreichend zur Aufnahme von NMR-Spektren. Für 29f fand sich noch kein geeignetes Lösungsmittel, so daß von dieser Verbindung noch keine NMR-Spektren aufgezeichnet werden konnten. Die anderen $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren wurden mit ca. 5%igen Lösungen in $CHCl_3$ aufgenommen.

Verb.	Schmp.[°C]	δ_P [ppm]	I	$\lvert\Delta\delta_P\rvert$[ppm]
29a	368*	93.72 u. 92.40	2:1	1.32
29b	334	95.75 u. 95.65	1:1	0.10
29c	306	95.24 u. 94.84	1:1	0.40
29d	315*	93.72 u. 92.30	1:1	1.42
29e	224	96.46 u. 95.95	3:2	0.51
29f	383*	- -	-	-

Tab.5: Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (*) und δ_P-Werte der Nickelkomplexe 29 (Resonanz der rac-Form unterstrichen), sowie Intensitätsverhältnis I der Signale und Unterschied der Chemischen Verschiebung von rac- und meso-Form $\Delta\delta_P$ in $CHCl_3$ (29c in Hexachlorbutadien)

Erläuterungen zu Tab. 5:

a) Die Schmelzpunkte wurden aus endothermen Signalen bei DTA-TG-Messungen bestimmt, die Zersetzungspunkte (*) sind an exothermen DTA-Signalen bei gleichzeitigem plötzlichen Masseverlust zu erkennen. Der Schmelzpunkt von 29f wurde im Schmelzpunktröhrchen ermittelt.

b) Da die Nickelkomplexe bei der Synthese als Gemisch folgender Stereoisomere anfallen:

rac-Form { (+)BpPS$_2$ Ni S$_2$P(+)Bp ; (-)BpPS$_2$ Ni S$_2$P(-)Bp }

meso-Form { (+)BpPS$_2$ Ni S$_2$P(-)Bp ; (-)BpPS$_2$ Ni S$_2$P(+)Bp }

beobachtet man in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren zwei Resonanzen, je eines für rac- und meso-Form, in denen die Phosphoratome jeweils chemisch und magnetisch equivalent sind. Diese Mischung aus rac- und meso-Form wird im folgenden als "racemischer Komplex" bezeichnet.

c) Durch Vergleich mit den Signalen der optisch reinen Komplexe, aufgenommen unter gleichen Bedingungen, läßt sich bei den Verbindungen 29a-c das Signal der rac-Form einwandfrei identifizieren (es ist in Tab. 5 durch Unterstreichen gekennzeichnet). Die Chemische Verschiebung δ_P der Nickelkomplexe erwies sich als weitgehend unabhängig von Konzentration, Temperatur und Art des Lösungsmittels.

d) Bei den Komplexen 29a und 29f beobachtet man eine signifikante Abweichung des Intensitätsverhältnisses I der ^{31}P-NMR-Signale von dem bei statistischer Bildung der Diastereomeren rac- und meso-Form zu erwartenden Verhältnis 1:1. Dies deutet auf einen deutlichen Unterschied der thermodynamischen Stabilität der diastereomeren Formen in den Lösungen dieser Komplexe hin.

Interessant ist der Zusammenhang zwischen der Differenz der Chemischen Verschiebungen von rac- und meso-Form $\Delta\delta_P$ und der Größe des Substituenten R^1 in 29, wie ihn Tab. 6 verdeutlicht. Einen analogen Verlauf findet man auch bei den entsprechenden Palladiumkomplexen (vergl. Kap. 3.3).

Komplex	R^1	$\lvert\Delta\delta_P\rvert$ [ppm]
29a 29d	t-Butyl	1.32 - 1.42
29c 29f	i-Propyl	0.40 - 0.51
29b	Methyl	0.10
*	H	0

Tab. 6: Unterschied der Chemischen Verschiebung $\Delta\delta_P$ zwischen rac- und meso-Form der $(BpPSP_2)_2Ni$ in Abhängigkeit von der Größe des Restes R^1 (vgl. Tab. 5)

* Bis- O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato nickel(II)[23]

Da der van der Waalsradius des Bromatoms ungefähr dem einer Methylgruppe entspricht, sollte die bromsubstituierte Verbindung $(Bp^6PS_2)_2Ni$ 29e einen ähnlichen $\Delta\delta_P$-Wert wie $(Bp^2PS_2)_2Ni$ 29b aufweisen. Infolge ihrer sehr geringen Löslichkeit konnte sie jedoch nicht vermessen werden.

Die Lage der beiden d-d-Übergänge im UV-VIS-Spektrum (Tab. 7) und der Diamagnetismus der Komplexe 29 lassen auf eine planar quadratische Koordinationsgeometrie dieser Nickelkomplexe schließen[79-85].

Verb.	$\tilde{\nu}_1$ [cm^{-1}]	$lg\varepsilon_1$	$\tilde{\nu}_2$ [cm^{-1}]	$lg\varepsilon_2$
29a	14200	2.19	18900	2.26
29b	14200	2.27	18900	2.39
29c	14200	2.14	18700	2.21
29d	14200	1.97	18900	2.08
29e	14300	1.86	19100	1.94
29f	14200	2.00	18900	2.13

Tab. 7: Extinktionsmaxima der Komplexe $(BpPS_2)_2Ni$ 29 in $CHCl_3$

Versuch zur Addition von $(EtO)_3SiH$ an die Doppelbindung des dimethylallylsubstituierten Komplexes 29f

Dieser Komplex wurde, wie in der Einleitung erwähnt, synthetisiert, um ihn über eine Reaktion der Allyldoppelbindung an einen Träger zu fixieren und ihn solchermaßen als trennaktive Substanz in der HPLC zu verwenden. 29f bildet mit Pyridin ein kristallines grünes Diaddukt, ist also zur Aufweitung seiner Koordinationssphäre fähig; eine Grundvoraussetzung für die angesprochene Verwendung.

Es wurde nun versucht, $(EtO)_3SiH$ unter Zusatz von Hexachloroplatinsäure als Katalysator an die Doppelbindung zu addieren[89], um das Produkt danach kovalent durch Bildung einer Si-O-Si-Bindung an Silicagel zu fixieren[41-43]. Jedoch auch bei Variation der Reaktionsbedingungen gelang diese Reaktion nicht. Offenbar bewirken die drei Substituenten an der Doppelbindung eine zu große sterische Hinderung, um eine Anlagerung der voluminösen $(EtO)_3Si$-Gruppe zu ermöglichen.

3.2.2 Optisch aktive Nickelkomplexe

Die optisch aktiven Verbindungen (R)-29a-c und (S)-29a-c wurden vollkommen analog zu den racemischen Komplexen $[(RS)\text{-}BpPS_2]_2Ni$ dargestellt. Während allerdings alle racemischen Nickelkomplexe die für diese Stoffklasse typische violette Farbe zeigen, sind die optisch reinen Verbindungen 29a und 29c in kristalliner Form blau gefärbt. Diese Farbverschiebung zeigt sich auch in einem deutlichen Unterschied der Remissionsspektren der racemischen Komplexe einerseits und denen der optisch aktiven Komplexe andererseits (vgl. Abb. 3a und 3b in Kap. 3.2.3).

Die unterschiedliche Färbung von reinem Enantiomer und racemischem Komplex wird nach SCHÖRIG[90] als "Chirodichroismus" bezeichnet. Auf dieses Phänomen wird im nächsten Kapitel näher eingegangen. Es findet sich nur bei den kristallinen Verbindungen; Lösungen der Komplexe (R)-29a-c bzw. (S)-29a-c sind in ihren UV-VIS-Spektren mit denen der racemischen Verbindungen (RS)-29 identisch.

In Abb. 2 sind die ORD-Spektren der verschiedenen Komplexe $[(R)\text{-}BpPS_2]_2Ni$ wiedergegeben, die Cottoneffekte und UV-Maxima sind in Tab. 8 zusammengefaßt. Die Größe der Cottoneffekte im Sichtbaren ist um eine Zehnerpotenz kleiner als im UV-Bereich (Maßstabsänderung bei 25000 cm^{-1} in Abb. 2!), da hier nur ein "asymmetrisch gestörter" Chromophor, nämlich die NiS_4-Einheit, beobachtet wird. Der UV-Bereich hingegen wird durch den "inhärenten" Biaryl-Chromophor geprägt (vergl. Kap. 2.2.3 und dort zitierte Literatur).

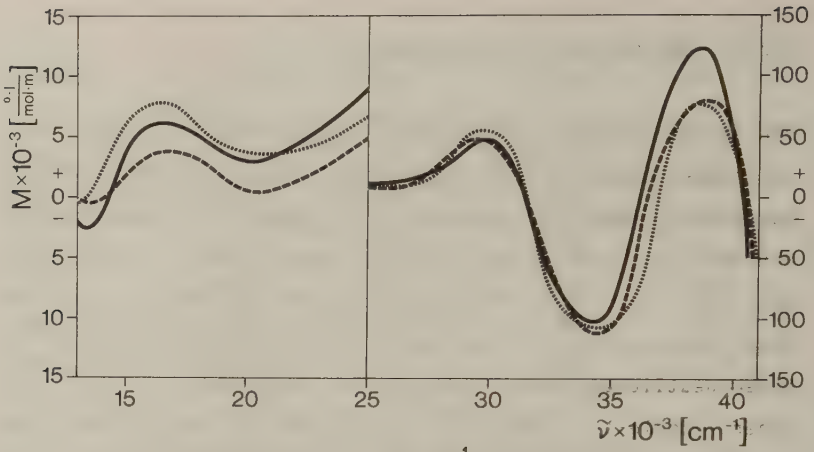


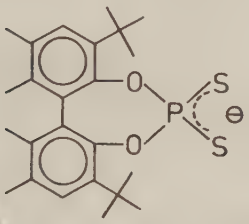
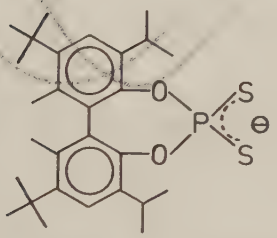
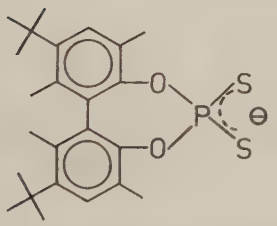
Abb. 2: ORD-Spektren von [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Ni 29a
($CHCl_3$, 20°C) [(R)-Bp^{2}PS$_2$]$_2$Ni 29b
[(R)-Bp^{3}PS$_2$]$_2$Ni 29c

	[(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Ni	[(R)-Bp^{2}PS$_2$]$_2$Ni	[(R)-Bp^{3}PS$_2$]$_2$Ni
CE (1)	14600 (-)	14700 (-)	14300 (-)
UV (1) d-d	14200 (2.19)	14200 (2.27)	14200 (2.14)
CE (2)	18100 (+)	18600 (+)	18500 (+)
UV (2) d-d	18900 (2.26)	18900 (2.39)	18700 (2.21)
CE (3)	26900 (-)	27200 (-)	27000 (-)
UV (3) CT	25500 sh	25300 sh	25300 sh
CE (4)	32000 (+)	31800 (+)	31800 (+)
UV (4) IL	31400 (4.29)	31500 (4.39)	31500 (4.44)
CE (5)	36400 (-)	36300 (-)	36700 (-)
UV (5) IL	35900 sh	36000 sh	35700 sh

Tab.8: Cottoneffekte CE (Signum) und UV-Extinktionsmaxima (lgε) [cm^{-1}] der [(R)-BpPS$_2$]$_2$Ni ($CHCl_3$) IL=Innerligandübergang

3.2.3 Remissions- und Einkristallspektren — Chirodichroismus

Zur besseren Übersicht sind nachstehend noch einmal die in diesem Kapitel zur Diskussion stehenden Nickelkomplexe aufgeführt.

$(BpPS_2)_2Ni$		Farbe (Kristallform)	
NiL_2	L =	racem. Komplex	reines Enantiomer
29a		violett (Nadeln)	blau ("Sargdeckel")
29c		violett (Pulver)	blau (Nadeln)
29b		violett (Pulver)	violett (Oktaeder)

Um das Phänomen des Chirodichroismus näher zu untersuchen, wurden die Remissionsspektren der optisch aktiven Verbindungen

(R)-29a-c mit denen der racemischen Analoga verglichen. Wie aus Abb. 3 a-c deutlich wird, ist der Unterschied in Bandenlage und Intensität bei 29a gravierend, bei 29c deutlich geringer und bei 29b überhaupt nicht vorhanden. Das Ausmaß des Chirodichroismus ist also offenbar von der Raumerfüllung des Substituenten in 3-Stellung, d.h. in ortho-Stellung zum Sauerstoff, abhängig. Der gleiche Zusammenhang hatte sich bereits in Bezug auf $\Delta\delta_p$ (vgl. Kap. 3.2.2) gezeigt.

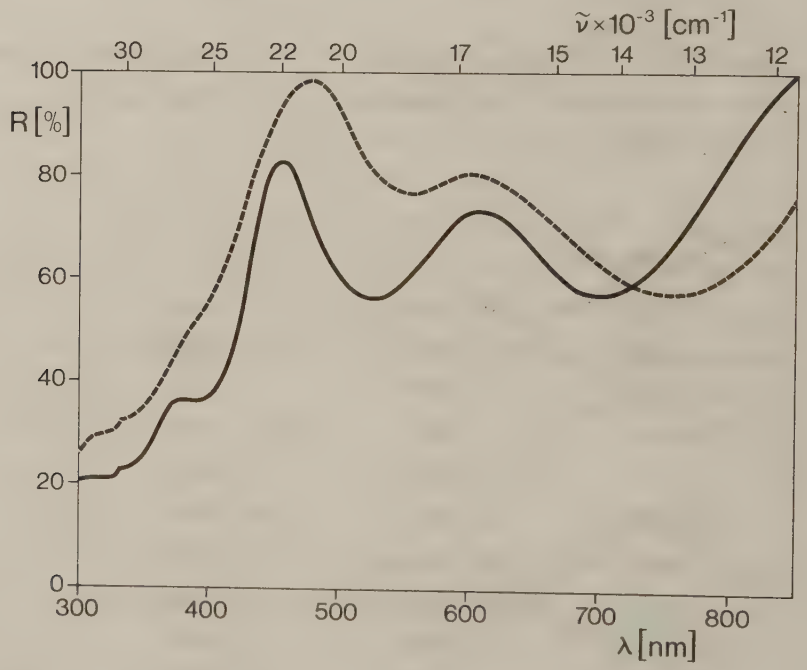


Abb. 3a: Remissionsspektren von (RS)-29a ——— und (R)-29a - - - - - -

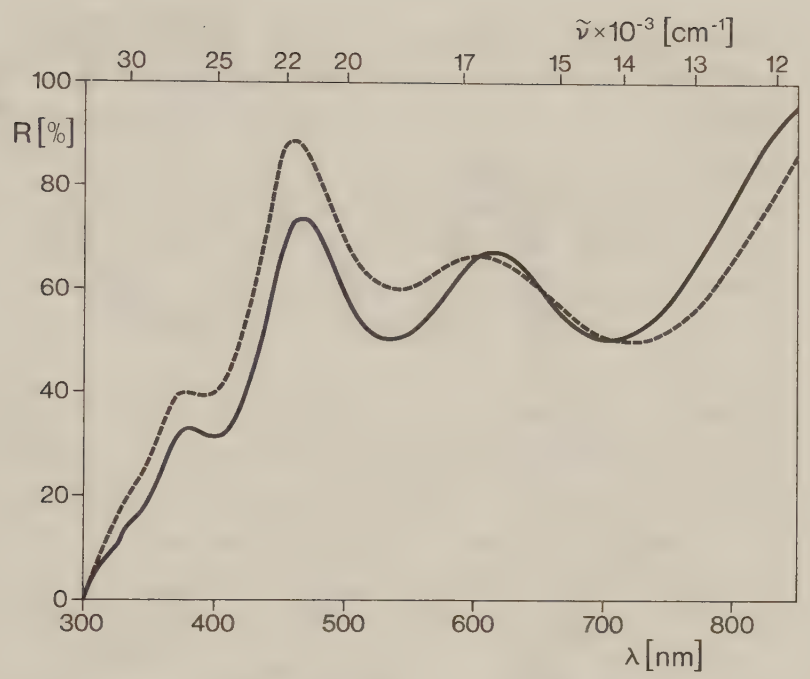


Abb. 3b: Remissionsspektren von (RS)-29c ——————

und (R)-29c - - - - - - - - - - - -

Da SCHURIG den Chirodichroismus des von ihm untersuchten Komplexes Dicarbonylrhodium(I)-3-trifluoracetylcampherat auf die Ausbildung einer Stapelstruktur zurückführte[90c,d], sollte überprüft werden, ob eine solche Erklärung auch bei den hier vorliegenden Komplexen zutrifft.

Deshalb wurden Einkristallspektren mit polarisiertem Licht (Abb. 4 a und b) aufgenommen, denn eine Stapelstruktur könnte zu einer vollständigen Polarisierung der Absorptionsbanden führen[81b].

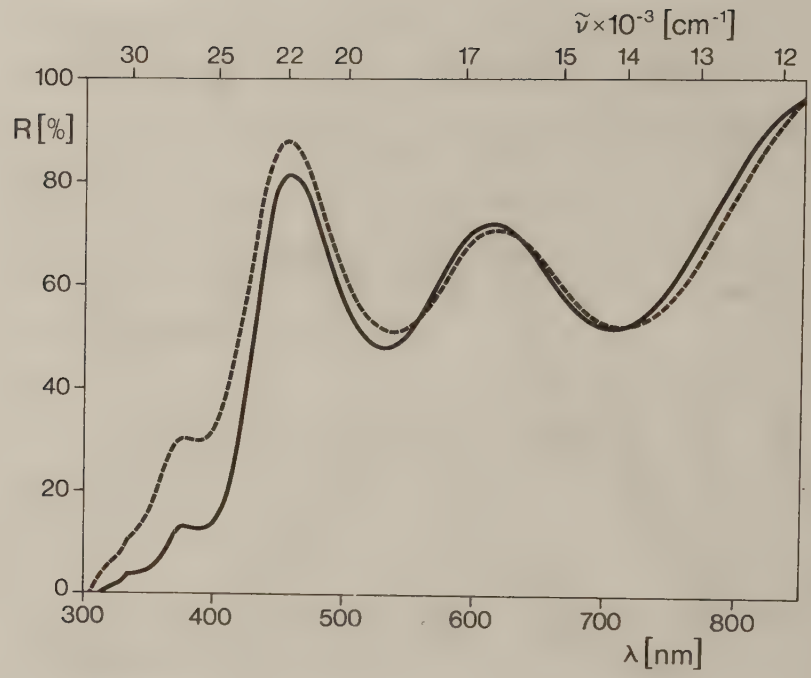


Abb. 3c: Remissionsspektren von (RS)-29b ——————
und (R)-29b - - - - - - - - - - - -

Hierzu wurden Einkristalle von [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Ni (R)-29a und [(R)-Bp^{2}PS$_2$]$_2$Ni (R)-29b vermessen, da ersterer Komplex, wie erwähnt, ausgeprägten Chirodichroismus zeigt, während er bei letzterem fehlt.

Ein Vergleich von Kristallen des reinen Enantiomeren (R)-29a mit denen des racemischen Komplexes (RS)-29a wäre sicherlich interessanter gewesen, aber leider ließen sich von keinem der racemischen Nickelkomplexe (RS)-29 Einkris-

talle gewinnen. Die bei entsprechenden Kristallzuchtversuchen erhaltenen Species zeigten im Mikroskop stets eine deutliche Schichtstruktur.

Die Kristalle von (R)-29c waren ebenfalls zur Aufnahme von Einkristallspektren ungeeignet, da diese Substanz in langen, dünnen Nadeln auskristallisiert, aus denen die zur Messung von Einkristallspektren benötigten dünnen Plättchen nicht zu präparieren waren.

Die Messungen mit Polarisationsfilter wurden an einem dünneren Kristall durchgeführt als die Messung ohne Filter, so daß die Extinktionswerte der Kurven 1 (in Abb. 4a,b gestrichelt) nicht direkt mit denen der Kurven 2 und 3 vergleichbar sind.

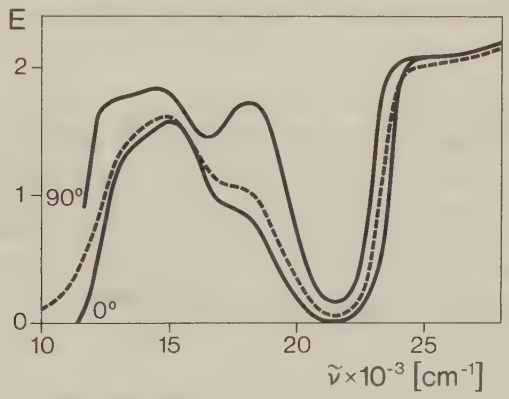


Abb. 4a: Einkristallspektren mit polarisiertem Licht von $[(R)\text{-Bp}^1PS_2]_2Ni$ (R)-29a

1) ohne Polarisationsfilter (gestrichelt)

2) Richtung maximaler Extinktion (90°)

3) Richtung minimaler Extinktion, $\perp$ zu 2 (0°)

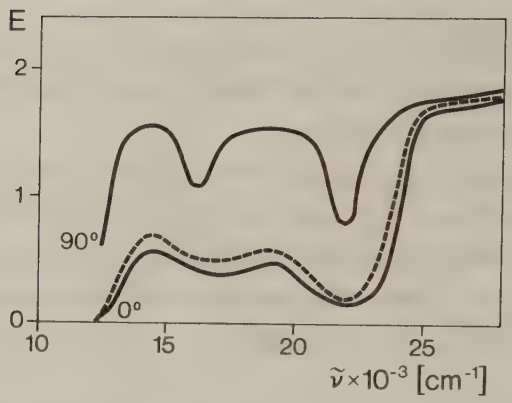


Abb. 4b: Einkristallspektren mit polarisiertem Licht von $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$ (R)-29b

1) ohne Polarisationsfilter (gestrichelt)

2) Richtung maximaler Extinktion (90°)

3) Richtung minimaler Extinktion, $\perp$ zu 2 (0°)

Bei vollständig paralleler Ausrichtung der Moleküle in einer Stapelstruktur sollte es senkrecht zur Richtung maximaler Extinktion eine Richtung geben, in der die Extinktion nahezu null wird, denn im planaren NiS_4-Chromophor sollten d-d-Elektronenübergänge bevorzugt in der durch die Schwefelatome definierten xy-Ebene stattfinden, nicht senkrecht dazu[81].

Wie aus Abb. 4 a,b ersichtlich, ist dies bei beiden Komplexen nicht der Fall. 29b zeigt zwar recht weitgehende Polarisierung aller d-d-Banden, aber bei weitem keine vollständige. So kann nur auf eine annährend parallele Ausrichtung der Moleküle im Kristall geschlossen werden, aber nicht auf eine typische Stapelstruktur. 29a zeigt hingegen höchst unterschiedliche, aber

ebenfalls nie vollständige Polarisierung der Absorptionsbanden. Eine Parallelausrichtung der Moleküle im Kristall kann hier weitgehend ausgeschlossen werden.

Auffallend ist in allen Spektren die zumindest in einer Polarisationsrichtung zu beobachtende Aufspaltung in drei d-d-Banden. Dies entspricht Untersuchungen von LEBEDDA[81] an Einkristallen von $[(EtO)_2PS_2]_2Ni$ der zwischen den beiden typischen Absorptionsmaxima[79] bei ca. 15000 cm^{-1} und ca. 19200 cm^{-1} eine weitere schwache Absorption bei 16800 cm^{-1} beobachtet hat, die orthogonal zu den beiden intensiven benachbarten Banden polarisiert ist und die deshalb gerade bei Messungen mit polarisiertem Licht besonders deutlich wird. Auf diesen Sachverhalt wird bei der Diskussion des Nickel(II)-Termschemas in Kap. 3.2.5 näher eingegangen werden.

Weitere Informationen über den Ursprung des Chirodichroismus waren aus diesen Messungen nicht zu erhalten. Deshalb wurde zur endgültigen Klärung des Phänomens eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen (R)-29a und (R)-29b durchgeführt, über deren Ergebnisse im nächsten Kapitel berichtet wird.

3.2.4 Röntgenstrukturanalyse der Nickelkomplexe $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ und $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$

Aus den im vorherigen Kapitel diskutierten Gründen wurden Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ (R)-29a und $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$ (R)-29b durchgeführt[91]. Die benötigten Einkristalle wurden wie folgt gezüchtet:

29a Eine gesättigte Lösung des Komplexes in $CHCl_3$ wurde in einem Reagenzglas mit Heptan überschichtet und zwei Wochen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Beim langsamen Ineinanderdiffundieren der beiden Phasen bildeten sich an der Grenzfläche Kristalle, die nach Isolierung im Mikroskop selektiert wurden. Die zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden anhand von Weissenberg- und Buerger-Aufnahmen ausgewählt.

29b Die Einkristalle wurden analog denen von 29a durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in 1,2-Dibromethan mit Eisessig gewonnen und wie oben beschrieben selektiert.

Die kristallografischen Parameter der Komplexe (R)-29a,b sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Der Unterschied zwischen der nach der Schwebemethode bestimmten Dichte d_m und der aus den kristallografischen Daten berechneten Dichte d_x bei (R)-29b ist durch eine unstöchiometrische Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in die großen Lücken des Kristallgitters dieses Komplexes zu erklären. Dies wird durch einige zusätzliche nicht interpretierbare Elektronendichtemaxima von ca. $2e/Å^3$ bestätigt. Dieser Einbau in statistischer Weise führt zu einer durchgehenden

Schwärzung zwischen den Reflexen entlang einer Achsenrichtung bei Weissenberg-Aufnahmen von Kristallen dieser Verbindung.

		(R)-29a	(R)-29b
Kristallsystem		orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Z)		$P2_12_12_1$ (4)	C2 (4)
Gitterkonstanten	a	10.529(1) Å	19.886(3) Å
	b	12.824(1) Å	20.871(3) Å
	c	37.294(3) Å	17.028(2) Å
	β		121.801(8)°
d_m		1.31 mg/mm^3	1.25 mg/mm^3
d_x		1.26 mg/mm^3	1.05 mg/mm^3
Parameter		560	595
Reflexe (beob./alle)		4942/5242	5669/5857
R (beob./alle)		0.049/0.052	0.076/0.077
R_w (beob./alle)		0.078/0.079	0.098/0.099

Tab. 9: Kristallografische Daten von $[(R)\text{-}Bp^{1,2}PS_2]_2Ni$

In der Elementarzelle von (R)-29b befinden sich zwei kristallografisch unabhängige Moleküle, deren Struktur Abb. 5 und 6 auf den beiden folgenden Seiten zeigen. Der Blickwinkel wurde so gewählt, daß eine möglichst übersichtliche Darstellung der Moleküle gewährleistet ist. Jedes Molekül gehört zur Punktgruppe 2, wobei die molekulare C_2-Achse durch die Nickel- und Phosphoratome und durch die Zentren der chiralen Achsen mit der kristallografischen C_2-Achse identisch ist.

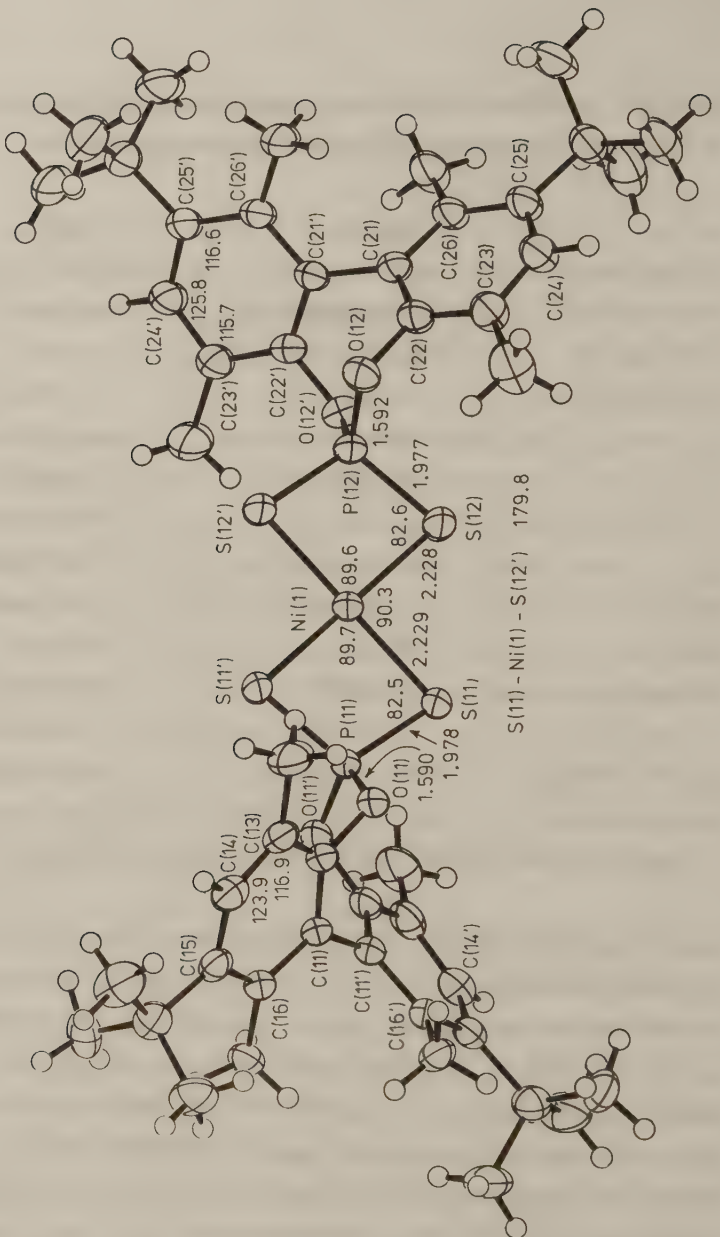


Abb. 5: Molekül 1 von $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$ (R)-29b

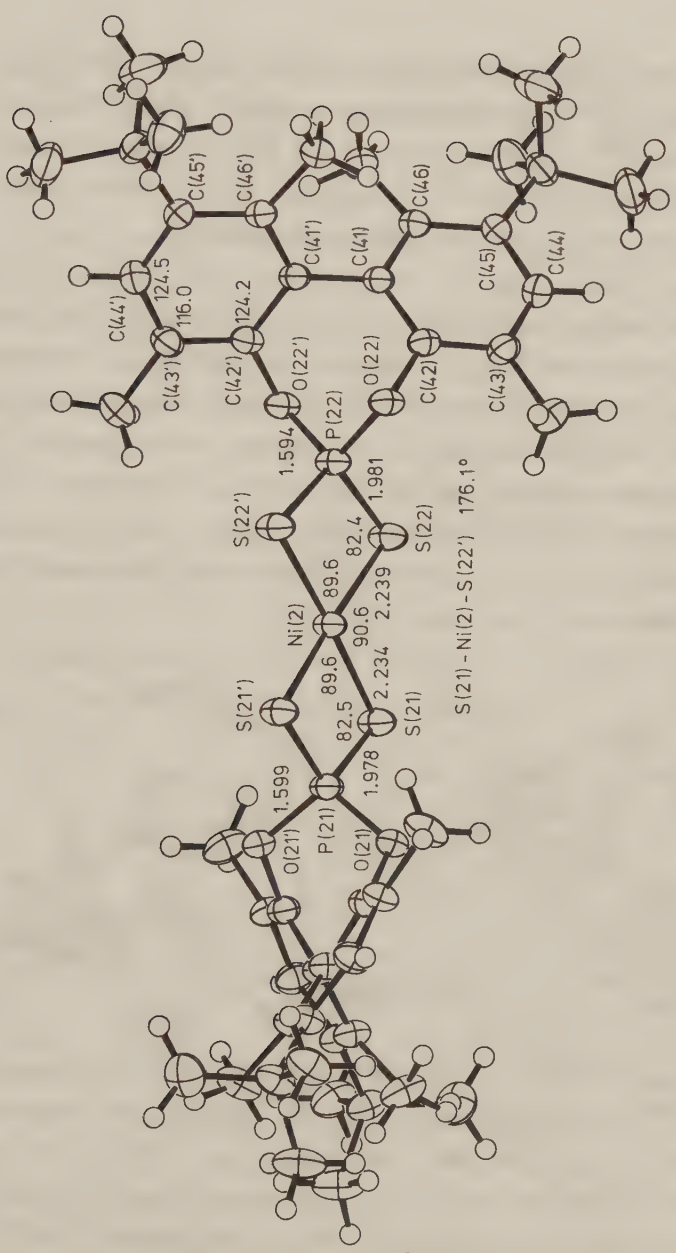
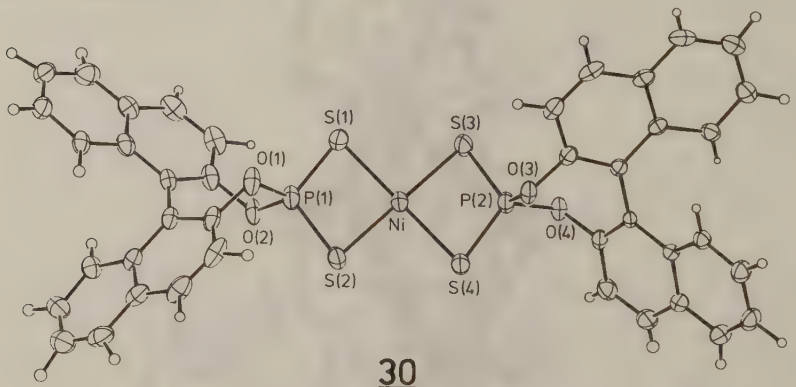


Abb. 6: Molekül 2 von $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$ (R)-29b

Beide Moleküle zeigen den typischen planar quadratischen NiS_4-Chromophor, wie er schon beim Dimethyl- und Diethyldithiophosphatokomplex[83] gefunden wurde und wie ihn ebenfalls W.POLL et al[77] für Bis[(S)-0,0'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)dithiophosphato]nickel(II) 30 explizit beschrieben haben.

Von einer gemittelten NiS_4-Ebene weichen die S-Atome in Molekül 1 nur maximal 0.003 Å und in Molekül 2 um 0.077 Å ab. Auch die Phosphoratome liegen symmetriebedingt genau in dieser Ebene, im Gegensatz zu der vorgenannten Verbindung 30, wo sie um 0.09 Å (P(1)) und um 0.46 Å (P(2)) davon abweichen. Die mittlere P-S-Bindungslänge von 1.98 Å und der durchschnittliche S-P-S-Bindungswinkel von 105.3° stimmen gut mit den bei 30 beobachteten Werten überein.



30

Statt des für Dithiophosphatokomplexe üblichen O-P-O-Winkels von 96°[83] beobachtet man bei 29b einen mittleren Bindungswinkel von 103.7°, der damit noch größer ist, als der für 30 bestimmte Winkel von 102.5°. Diese Deformation des O_2PS_2-Tetraeders kann mit einer drastischen Tieffeldverschiebung der ^{31}P-

NMR-Resonanz verglichen mit nicht verbrückten Diaryldithiophosphatoverbindungen in Zusammenhang gebracht werden[23], wie in Kapitel 6.1 erläutert wird.

Das Molekül von 29a ist hingegen wesentlich anders strukturiert (Abb. 7). Der NiS_4-Chromophor ist hier nicht planar, sondern tetraedrisch verzerrt. Der Winkel zwischen den Ebenen NiS(1)S(2) und NiS(3)S(4) beträgt 21.5° und liegt damit zwischen tetraedrischer (90°) und planar quadratischer (0°) Geometrie, wie Abb. 8 verdeutlicht, die das Moleküle aus einem anderen Sichtwinkel so zeigt, daß eine NiS_2-Ebene senkrecht zur Papierebene steht. Auch die Phosphoratome liegen nicht mehr in einer gemittelten NiS_4-Ebene, sondern weichen beide in eine Richtung um 0.16 Å bzw. 0.24 Å von dieser ab; das Molekül ist also "bananenförmig" durchgebogen. Es gehört zur Punktgruppe 1, daß heißt, es hat keinerlei Symmetrieelemente.

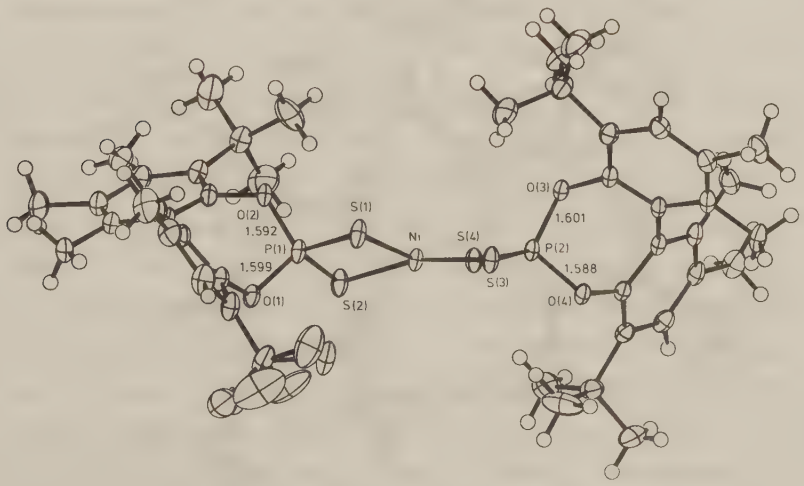


Abb. 8: Molekül von (R)-29a

Abb. 7: Molekül von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ (R)-29a

Während die drei anderen t-Butylgruppen in einer bestimmten Konformation fixiert sind, hat der t-Butylrest am C(13)-Atom zwei Gleichgewichtslagen, die sich durch Rotation um die Bindung zum Arylring um 60° unterscheiden. Da die Verteilung der t-Butylgruppen auf die beiden Lagen statistisch erfolgt, erscheint dieser Substituent in Abb. 7 als Überlagerung beider Konformere. Beide Lagen werden aber nicht gleichhäufig eingenommen. Die Konformation zu der die mit a,b,c gekennzeichneten Atome gehören hat einen Besetzungsfaktor von 0.75, die andere Lage mit den Atomen d,e,f einen Besetzungsfaktor 0.25.

Die oben beschriebene Deformation der NiS_4P_2-Einheit setzt sich in anderen Molekülbereichen fort. Sie ist allerdings nur gering in der O_2PS_2-Gruppe: mittlere P-S-Bindungslänge 1.98 Å, mittlerer S-P-S-Winkel 104.7°, mittlerer O-P-O-Winkel 104.6° verglichen mit den bei anderen Dialkyldithiophosphatokomplexen gefundenen Werten[83]: P-S 1.99/ S-P-S 103.1°/ O-P-O 96.6°.

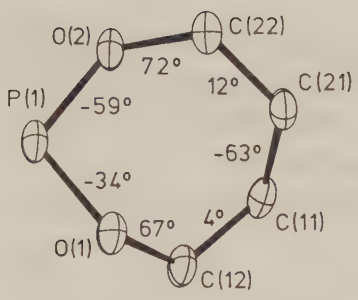
Die Geometrie der Aromatenringe hingegen ist weit vom gleichmäßigen Sechseck entfernt. Die t-Butylgruppe versucht das Ringkohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, förmlich aus dem Ring herauszuziehen. Das hat zur Folge, daß die Bindungswinkel im Aromaten stark vom idealen Wert 120° abweichen und zwar sind die Bindungswinkel an den Atomen, die t-Butylgruppen tragen, drastisch verkleinert, während die benachbarten Winkel aufgeweitet sind, wie die in Abb. 7 eingetragenen Bindungswinkel verdeutlichen. Eine signifikante Auswirkung auf die Länge der C-C-Bindungen im Aromaten ist dagegen nicht zu beobachten, die mittlere Bindungslänge beträgt 1.40 Å. Auch die Planarität des

Aromatenringes wird hiervon nicht betroffen. Ausgleichsebenen durch die sechs Ringatome ergeben für alle vier Arylringe eine maximale Abweichung von 0.05 Å.

Den gleichen Effekt finden wir, allerdings in abgeschwächter Form, bei den beiden Molekülen von 29b. Hier versuchen sowohl die Methylgruppe am Kohlenstoffatom 3 als auch die t-Butylgruppe die an sie gebundenen Ringatome aus dem Sechseck herauszuziehen. Dadurch wird vorallem der Winkel am dazwischen liegenden Ringatom 4 stark aufgeweitet. Auch hier sind in Abb. 5 und 6 die Bindungswinkel der Aromaten angegeben, die um mehr als drei Grad vom idealen Wert 120° abweichen.

Diese Deformation der Aromaten setzt sich an anderer Stelle fort. Eigentlich sollten nämlich alle direkt an den Aromaten gebundenen Atome in der Ringebene liegen. Wie Abb. 9 zeigt, ist dies bei 29a aber bei weitem nicht der Fall. In dieser Abbildung sind die Torsionswinkel an den phosphorhaltigen Siebenringen des Moleküls von 29a wiedergegeben. Zwischen den Ringkohlenstoffatomen eines Aromatenringes sollte der Torsionswinkel wie oben ausgeführt null Grad betragen. Statt dessen ergeben sich Werte von bis zu 12°.

Auch dieser Effekt ist bei 29b in abgeschwächter Form wiederzufinden, wie aus Abb. 10a,b ersichtlich ist. Hier beträgt der maximale Torsionswinkel dieser Bindung nur 5°. In diesen Abbildungen ist die C_2-Achse durch Pfeile angedeutet, zu der die Torsionswinkel natürlich symmetrisch angeordnet sind.



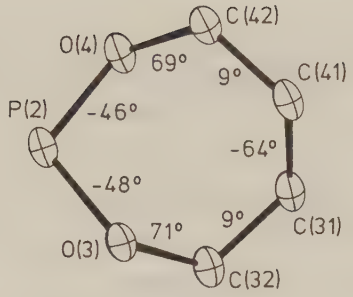
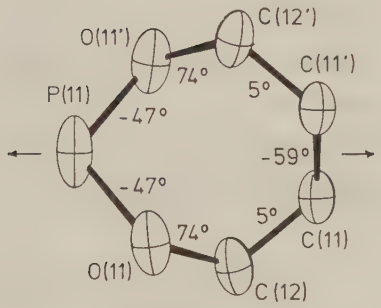


Abb. 9: Siebenring von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ (R)-29a mit Torsionswinkeln



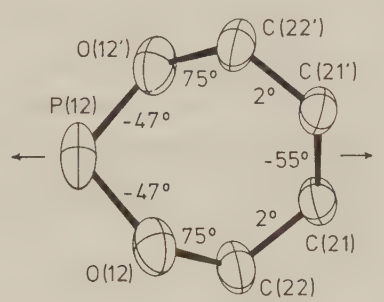
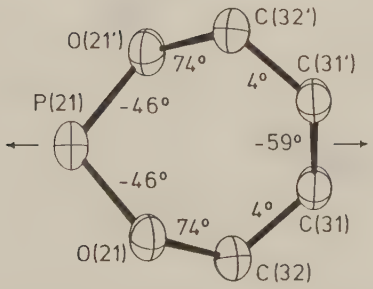


Abb. 10a: Siebenring des Moleküls (1) von $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$ (R)-29b mit Torsionswinkeln



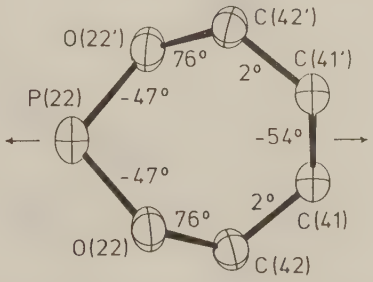


Abb. 10b: Siebenring des Moleküls (2) von $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$ (R)-29b mit Torsionswinkeln

Die negativen Torsionswinkel der chiralen Achse definieren die (R,R)-Konfiguration beider Moleküle[77]. Sie sind für 29a mit ca. 64° deutlich größer als für 29b mit einem Mittelwert von 57° oder für den Binaphthylrest in 30 mit 53°. Damit konnte durch anomale Röntgenstreuung die aus den ORD-Kurven vorausgesagte (R)-Konfiguration (vgl. Kap. 2.2.3) für die (-)-$BpPS_2$-Gruppe bestätigt werden.

Das in Kap. 3.2.3 aus den Einkristallspektren geschlossene Fehlen einer Stapelstruktur bestätigen die Packungsplots in Abb. 11 ((R)-29a) und 12 ((R)-29b), in denen der Übersichtlichkeit halber nur die NiS_4P_2-Chromophore und ihre Lage in der Elementarzelle wiedergegeben sind. Abb. 11 a zeigt den Blick auf eine Elementarzelle von (R)-29a entlang der kristallografischen c-Achse.

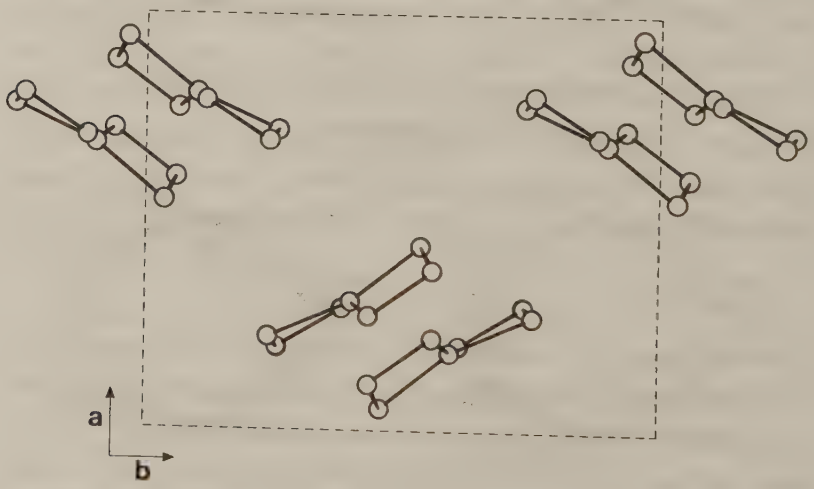


Abb. 11a: Projektion der Elementarzelle von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ (R)-29a auf die ab-Ebene

Die Moleküle, die paarweise zusammenzuliegen scheinen, sind in Wirklichkeit um 1/2 c verschoben, wie Abb. 11b verdeutlicht.

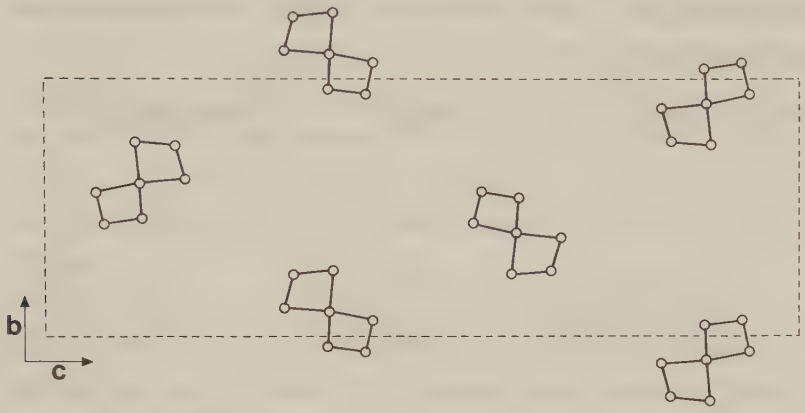


Abb. 11b: Projektion der Elementarzelle von [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Ni (R)-29a auf die bc-Ebene

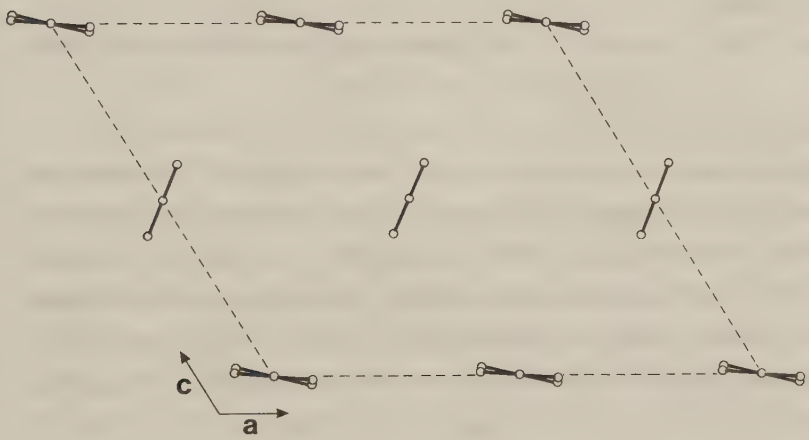


Abb. 12a: Projektion der Elementarzelle von [(R)-Bp^{2}PS$_2$]$_2$Ni (R)-29b auf die ac-Ebene

Abb. 12 a gibt eine ähnliche Ansicht der Elementarzelle von (R)-29b entlang der b-Achse wieder; Abb. 12 b präzisiert die Lage der Moleküle durch einen Blick parallel zur a-Achse unter dem monoklinen Winkel β.

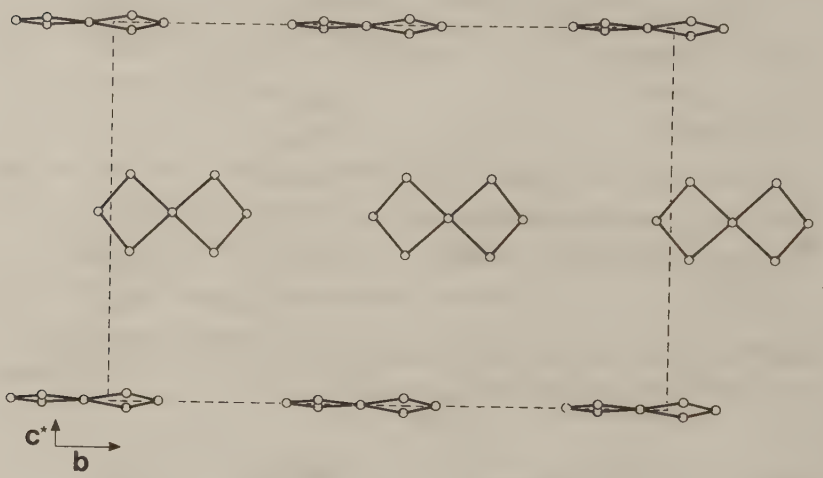


Abb. 12b: Projektion der Elementarzelle von $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$ (R)-29b parallel zur a-Achse

Abschließend läßt sich also sagen, daß in (R)-29a die Geometrie des NiS_4-Chromophors von der üblichen planaren in Richtung einer tetraedrischen Anordnung abweicht. An Hand eines Termschemas soll nun versucht werden, die ebenfalls abweichende Farbe dieses Komplexes (blau statt violett, vergl. Kap. 3.2.3) auf diese tetraedrische Verzerrung des Chromophors zurückzuführen.

3.2.5 Termschema des NiS_4-Chromophors

Um, wie im vorigen Kapitel angedeutet, einen Zusammenhang zwischen tetraedrisch verzerrter Struktur des NiS_4-Chromophors von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ (R)-29a und der Verschiebung der Extinktionsmaxima im Elektronenspektrum dieses Komplexes relativ zu den Spektren planar quadratischer NiS_4-Gruppen aufzuzeigen, muß zuerst eine Zuordnung der Banden anhand eines Termschemas erfolgen.

Dabei soll vom Termschema eines planar quadratischen Komplexes ausgegangen werden, das einer "tetraedrischen Störung" unterliegt[97]. Daß dieser Ansatz prinzipiell richtig ist, zeigt der Diamagnetismus von (R)-29a. Denn Diamagnetismus, entsprechend einem $^1A_1$-Grundterm, ist für ein d^8-Ion nur in einem planaren Ligandenfeld möglich. Tetraedrische NiS_4-Chromophore weisen ein magnetisches Moment von 3.4 B.M. auf[92].

Ein $^1A_1$-Grundterm würde auch aus theoretischen Betrachtungen von NIKOLOV[93] resultieren, der mit "Angular Overlap Model"-Rechnungen den Grundterm des Nickelions als Funktion der beiden Parameter α (Bißwinkel S-Ni-S eines Chelatliganden) und ω (Diederwinkel zwischen den NiS_2-Ebenen) unter Annahme einer S_4-Mikrosymmetrie des Chromophors berechnet hat, wie in Abb. 13 qualitativ wiedergegeben ist. Der Nickelkomplex (R)-29a mit α = 90° und ω = 21°, dessen NiS_4-Chromophor der Röntgenstrukturanalyse zufolge (Kap. 3.2.4) angenähert S_4-Symmetrie zeigt, liegt hierbei am rechten Rand des $^1A_1$-Feldes und ist damit noch eindeutig diamagnetisch.

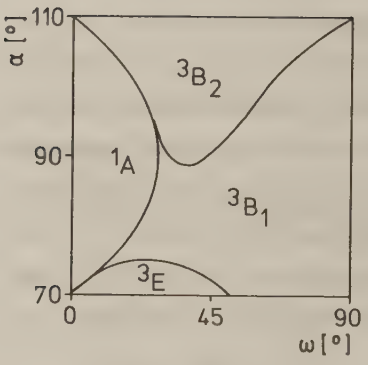


Abb.13: Grundterm von $Ni^{(II)}$ nach NIKOLOV[93]

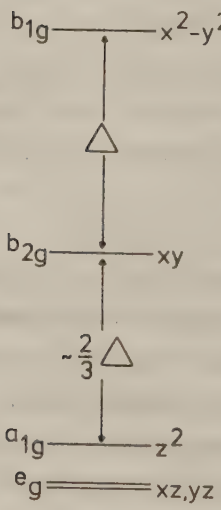


Abb.14: Termschema planar-quadratisches Ligandenfeld[98]

Bedauerlicherweise gibt es trotz einer Vielzahl von Lösungsvorschlägen[81,82,94-96] kein allgemein akzeptiertes Termschema für quadratisch-planare Nickeldithiophosphato-komplexe.

Geht man vom klassischen Punktladungsmodell[98] aus, so erhält man für ein planar quadratisches Ligandenfeld (D_{4h}) das Termschema gemäß Abb. 14. In diesem Termschema würden die beiden, für den planaren NiS_4-Chromophor typischen[79 und da zit. Lit.], Extinktionsmaxima bei ca. 15000 cm^{-1} und etwa 19000 cm^{-1} den Übergängen $(xy) \rightarrow (x^2-y^2)$ und $(z^2) \rightarrow (x^2-y^2)$ zugeordnet werden[98].

Unsicher ist hierbei vor allem die Lage des z^2-Orbitals. Dies zeigen auch Untersuchungen von GLIEMANN[99], der für planar quadratische Thiocyanatokomplexe der d^8-Ionen die energetische Reihenfolge der d-Terme in Abhängigkeit vom Ds/Dq-Verhältnis berechnet hat (Abb.15).

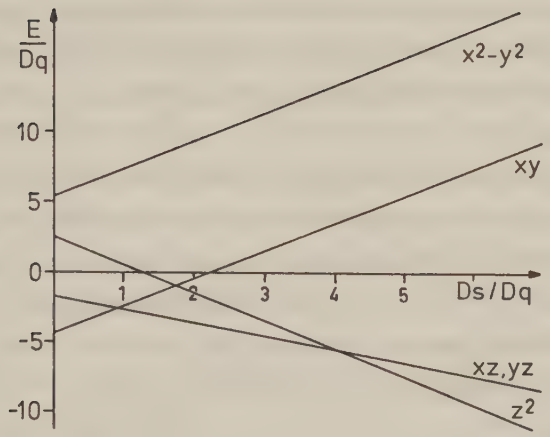


Abb. 15: Energie der d-Orbitale von d^8-Ionen im planar quadratischen Feld als Funktion von Ds/Dq[99]
Ds/Dq ist für Pt^{II} ca. 1, für Pd^{II} 2 und für Ni^{II} 3.

Es soll nun der Einfluß einer tetraedrischen Verzerrung des Chromophors, wie sie Abb. 16 verdeutlicht, auf die Lage der Orbitale qualitativ untersucht werden.

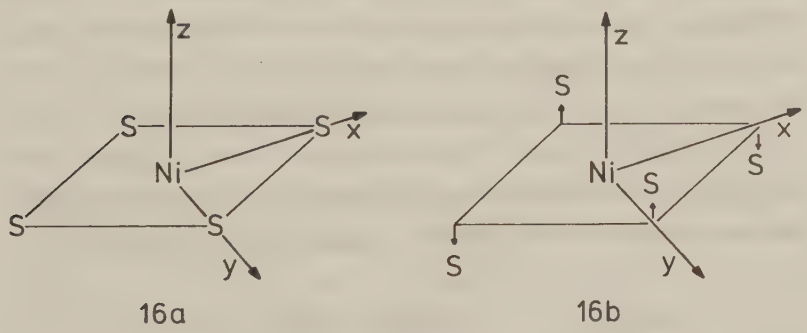


Abb. 16: a) planarer NiS_4-Chromophor
b) tetraedrisch verzerrter NiS_4-Chromophor

Wie man sieht, wird insbesondere die Wechselwirkung zwischen dem (x^2-y^2)-Orbital, das in 16a) direkt auf die Ligandatome weist, und den negativen Ladungen der S-Atome, in 16b) durch die Deformation stark vermindert, d.h. dieses Orbital wird in seiner energetischen Lage abgesenkt. Der Effekt für das (xy)-Orbital, das auf Positionen zwischen die Ligandatome in 16a) zeigt, dürfte prinzipiell gleichsinnig, aber deutlich schwächer ausfallen. Das (z^2)-Orbital, dessen Elektronendichte sowohl unter- und oberhalb der xy-Ebene als auch in dieser liegt, wird durch die Verschiebung der S-Atome aus dieser Ebene wahrscheinlich geringfügig stabilisiert, d.h. in seiner Lage abgesenkt, während für die (xz)- und (yz)-Orbitale in diesem Modell keine gravierende Verschiebung zu erwarten ist. Bei Berücksichtigung von π-Bindungseffekten dürften aber besonders diese Orbitale durch eine tetraedrische Verzerrung eine Verschlechterung der Bindung und damit eine deutliche Anhebung ihres Energieniveaus erfahren.

Betrachtet man nun die ersten beiden d-d-Übergänge in diesem Termschema: $(xy) \rightarrow (x^2-y^2)$ und $(z^2) \rightarrow (x^2-y^2)$, so sieht man, daß durch eine drastische Absenkung des (x^2-y^2)-Orbitals beide Übergänge zu kleineren Wellenzahlen verschoben sein sollten. In der Tat beobachtet man im Remissionsspektrum von (R)-29a [(R)-$Bp^1PS_2]_2Ni$ eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kleineren Wellenzahlen verglichen mit (RS)-29a [(RS)-$Bp^1PS_2]_2Ni$:

	(RS)-29a	(R)-29a	$\Delta\tilde{\nu}$
$\tilde{\nu}_1$:	14200 cm^{-1}	13200 cm^{-1}	1000 cm^{-1}
$\tilde{\nu}_2$:	18900 cm^{-1}	17900 cm^{-1}	1000 cm^{-1}

Daß dieses Modell die Wirklichkeit nur unzureichend beschreibt, zeigen die Einkristallspektren der Komplexe, bei denen im VIS-Bereich drei Banden zu erkennen sind (vgl. Abb.4a,b Kap.3.2.3).

Eine genauere Beschreibung erlaubt das Modell von LOHR[100]. In diesem ligandenfeldtheoretischen Ansatz wird die Energie der d-Orbitale als Funktion des Diederwinkels ω zwischen den NiS_2-Ebenen berechnet, wie Abb. 17 zeigt.

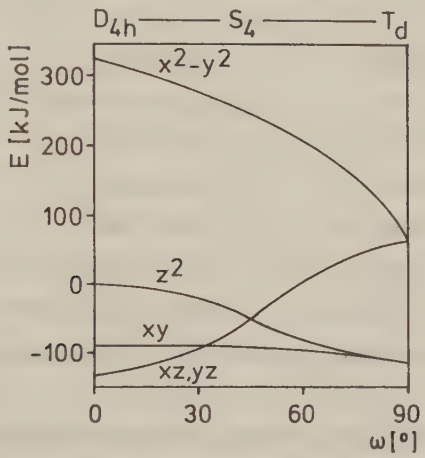


Abb. 17: Energie der d-Orbitale von Nickel(II) nach LOHR[100] beim Übergang vom planar-quadratischen (D_{4h}) zum tetraedrischen Ligandenfeld (T_d)

Obwohl dieses Modell zur Beschreibung des thermischen Gleichgewichtes zwischen planaren und tetraedrischen Nickel(II)-Komplexen entwickelt wurde, ist es prinzipiell auch auf das hier zur Diskussion stehende Problem anwendbar.
Um das Orbitaldiagramm auf dieses Problem zu übertragen und um damit zu halbquantitativen Aussagen zu gelangen, muß die Ordi-

nate den energetischen Verhältnissen des NiS_4-Chromophors angepaßt werden. Dazu wird der Termabstand $(z^2) - (x^2-y^2) = 10\ Dq$ für planar quadratische Koordinationsgeometrie D_{4h} ($\omega = 0$) gleich dem ersten Extinktionsmaximum im Einkristallspektrum von (R)-29b [(R)-$Bp^2PS_2]_2Ni$ (14400 cm^{-1} gemäß Tab. 10) gesetzt. Ein Schnitt durch das Diagramm bei $\omega = 21°$ (wie sich aus der Röntgenstrukturanalyse ergibt (Kap. 3.2.4)) sollte nun die Termlagen für (R)-29a [(R)-$Bp^1PS_2]_2Ni$ richtig wiedergeben.

	(R)-29a	(R)-29b	$\Delta\tilde{\nu}$
$\tilde{\nu}_1$	13400 cm^{-1}	14400 cm^{-1}	1000 cm^{-1}
$\tilde{\nu}_2$	14900 cm^{-1}	16900 cm^{-1}	2000 cm^{-1}
$\tilde{\nu}_3$	17900 cm^{-1}	19100 cm^{-1}	1200 cm^{-1}

Tab. 10: Extinktionsmaxima in Einkristallspektren der Nickelkomplexe (R)-29a,b (entsprechend Abb. 4a,b)

Die auf dieser Basis berechneten Übergangslagen von 13200 cm^{-1}, 16900 cm^{-1} und 18000 cm^{-1} stimmen für den ersten und dritten Übergang gut mit den gemessenen Werten in Tab. 10 überein. Die Lage des mittleren Extinktionsmaximums wird dagegen nur unbefriedigend wiedergegeben. Dies ist unter anderem auf die unzureichende Berücksichtigung von π-Bindungseffekten zurückzuführen.

Zur Beschreibung der Termübergänge des stark kovalenten NiS_4-Chromophors ist ein MO-theoretischer Ansatz sicherlich besser geeignet. Der Einfluß einer tetraedrischen Störung auf ein MO-

theoretisches Modell zur Beschreibung des NiS_4-Chromophors, wie es in der Mehrzahl der neueren Arbeiten, über die Tab. 11 eine Übersicht gibt, verwendet wird, ist allerdings nur schwer abzuschätzen und soll hier nicht versucht werden.

Autor	Jahr	Ligand	Orbitalreihenfolge
GRAY[94]	1964	Maleonitrildithiolat	$xy/x^2-y^2/xz/yz/z^2$
TOMLINSON[95]	1969	Dithiophosphat	$xy/x^2-y^2/z^2/yz/xz$
DINGLE[96]	1971	Dithiocarbamat	$xy/x^2-y^2/yz/xz/z^2$
LEBEDDA[81]	1972	Dithiophosphat	$xy/x^2-y^2/xz/z^2/yz$
CIULLO[82]	1975	Difluordithiophosphat	$xy/xz/yz/x^2-y^2/z^2$
		Dithiocarbamat	$xy/xz/z^2/x^2-y^2/yz$

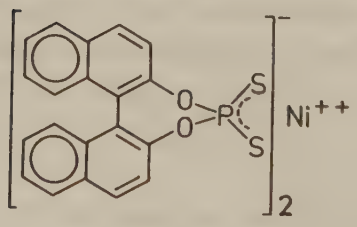
Tab. 11: Orbitalschemata für den NiS_4-Chromophor

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß in kristallinem (R)-29a infolge von Packungseffekten der NiS_4-Chromophor nicht mehr planar vorliegt, sondern tetraedrisch verzerrt ist. Dadurch wird, wie anhand einfacher Ligandenfeldmodelle gezeigt wurde, die Lage der d-d-Übergänge zu kleineren Wellenzahlen verschoben und damit die Farbänderung von violett nach blau verursacht. Der Chirodichroismus von 29c dürfte eine analoge Ursache haben.

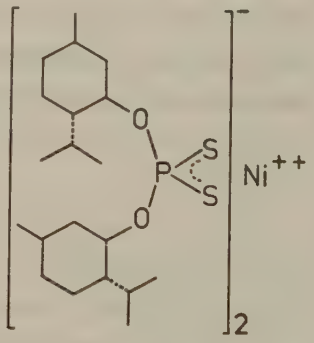
3.2.6 Enantioselektive Adduktbildung

Koordinativ ungesättigte Dithiophosphato- und Dithiophosphinatokomplexe des Typs $M(dtp)_2$ mit M = Mn^{II},Co^{II},Ni^{II},Cu^{II} und Zn^{II} bilden mit zahlreichen Lewisbasen unter Erweiterung ihrer Koordinationssphäre reversibel Mono-,Di- oder Tetraaddukte[79]. Besonders gut untersucht ist dieses Verhalten bei den planar quadratischen Nickel[101-116]- und Kupferkomplexen[117,118], sowie bei den tetraedrischen Kobalt(II)[101b;102d,e,f,g]-Komplexen.

HOFFMANN[23] konnte zeigen, daß im Falle des Bis-[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]-nickel(II) 31 diese Adduktbildung bei Einsatz chiraler Basen enantioselektiv verläuft, d.h. eines der Basenenantiomere wird bevorzugt addiert. Nachfolgende Untersuchungen mit den entsprechenden (-)-Bornyl- und (+)-Fenchylkomplexen[34] bestätigten, daß auch diese Komplexe Lewisbasen enantioselektiv anlagern.
Beim Bis-[(R)-O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)dithiophosphato]-nickel(II) 30 war dies hingegen nicht der Fall[23].



30



31

Es wurde nun untersucht, ob nicht andere axial chirale Dithiophosphatokomplexe zur enantioselektiven Adduktbildung befähigt sind. Hierzu wurden zwei verschiedene Untersuchungsmethoden angewendet:

a) zu optisch reinem Nickelkomplex in Lösung gibt man racemische Base und isoliert die kristallinen Addukte. Diese werden sodann gespalten und die hierbei gewonnenen Amine auf einen etwaigen Drehwert hin überprüft;

b) man setzt optisch reinen Nickelkomplex in einem Kalorimeter mit überschüssigem (-)- oder (+)-Amin um und bestimmt die Reaktionsenthalpien $\Delta H_{(-)}$ und $\Delta H_{(+)}$, die sich bei enantioselektiver Adduktbildung unterscheiden sollten.

Stereoselektive Reaktionen von Metallkomplexen wurden bereits zu Anfang dieses Jahrhunderts[119] eingehend studiert und es sind verschiedene Faktoren aufgezeigt worden, die die Stereoselektivität bestimmen[120]. Von Bedeutung sind demnach:

a) die Natur der Ligandatome

b) Anzahl und Größe der Chelatringe

c) Verknüpfung der Chelatringe

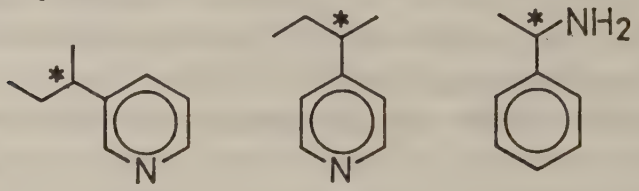
d) Art, Chiralität und Anordnung der Substituenten im Ligand

e) die Natur des Metall-Zentralatoms.

Die Punkte a), b), c) und e) sind für Bis[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]nickel(II) und Bis[(S)-O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)dithiophosphato]nickel(II) gleich. Daraus könnte man folgern, daß die fehlende Selektivität des letzteren nach Punkt d) an der Art der Substituenten im Ligand liegt. Dieser Faktor wurde deshalb durch Einsatz verschieden substituierter Nickelkomplexe 29a, 29b, und 29c bei der Adduktbildung variiert.

3.2.6.1 Adduktbildung und -spaltung

Als racemische Basen zur Adduktbildung mit den enantiomerenreinen Nickelkomplexen (R)-29a-c bzw. (S)-29a-c wurden 3-sec-Butylpyridin 32a, 4-sec-Butylpyridin 32b und α-Methylbenzylamin 32c eingesetzt.



32a 32b 32c

Während die Pyridinderivate 32a,b zu wohldefinierten Diaddukten führen, wie spektroskopisch und durch Elementaranalyse gezeigt werden konnte, ist das Adduktbildungsverhalten von Methylbenzylamin 32c MBA unübersichtlicher. MBA bildet mit $(Bp^1PS_2)_2Ni$ 29a ein Diaddukt, mit $(Bp^3PS_2)_2Ni$ 29c ein Tetraaddukt und mit $(Bp^2PS_2)_2Ni$ 29b ein Gemisch aus Di- und Tetraaddukt. Da die Adduktbildung in diesen Fällen außerdem nicht enantioselektiv verläuft, soll sie hier nicht weiter behandelt werden.

Die Diaddukte der Nickelkomplexe $(BpPS_2)_2Ni$ mit 32a,b zeigen das für oktaedrische Nickelkomplexe typische UV-Spektrum, wie die Daten der Remissionsspektren in Tab. 12 verdeutlichen, wobei sich die Übergänge wie folgt zuordnen lassen[121,122]:

$\tilde{\nu}_1$: $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$

$\tilde{\nu}_2$: $\rightarrow {}^3T_{1g}(F)$

$\tilde{\nu}_3$: $\rightarrow {}^3T_{1g}(P)$

Der erste Übergang $\tilde{\nu}_1$ liegt bei einem erwarteten Wert von ca. 9000 cm^{-1} außerhalb des Meßbereiches des hier verwendeten UV-VIS-Spektrometers.

Diaddukt	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	$\tilde{\nu}_5$
(R)-29a/4BP	14300	19200(sh)	23000	28200
(R)-29a/3BP	14100	19200(sh)	23100(sh)	28200
(R)-29b/4BP	14700		23800	28600
(R)-29b/3BP	14500		23800(sh)	28200
(R)-29c/4BP	14300	19400(sh)	23500(sh)	28200
(R)-29c/3BP	14900	19400(sh)	23600	28500

Tab. 12: UV-VIS-Absorptionsmaxima im Remissionsspektrum der Diaddukte (R)-29·2B (B: 4BP = 4-sec-Butylpyridin, 3BP = 3-sec-Butylpyridin)

Die gemessenen magnetischen Momente von ca. 2.8 B.M. liegen an der unteren Grenze des Erwartungsbereichs[123,124] von 2.8 - 3.6 B.M. für oktaedrische Nickel(II)-Komplexe.

Alle Addukte zeigen eine gewisse Phasenbreite. Frisch präparierte und einen Tag im Vakuum über P_4O_{10} getrocknete Proben ergeben bei der Elementaranalyse Werte, die einem ca. 5%igem Basenüberschuß über die postulierte Stöchiometrie hinaus entsprechen. Verlängert man die Trocknungsdauer, so wird langsam Base abgegeben, bis nach einigen Tagen ein Unterschuß in gleicher Größe resultiert. Danach erfolgt über einen längeren Zeitraum keine Veränderung.

Die Addukte von [(R)-$Bp^1PS_2]_2Ni$ und [(R)-$Bp^2PS_2]_2Ni$ (R)-29a,b mit den substituierten Pyridinen 32a,b sind thermisch spaltbar, wie durch DTA/TG-Messungen gezeigt wurde. Hierbei wird das Pyridin in mehreren Stufen zwischen 130°C und 200°C vollständig abgegeben. Schon bei einer wesentlich niedrigeren Badtemperatur von ca. 160°C kann das Addukt im Vakuum binnen weniger Stunden vollständig zerlegt werden, wobei das abgespaltene Pyridin in einer Kühlfalle aufgefangen und sein Drehwert gemessen wird. Die bei der Adduktbildung verbliebene überschüssige Base wurde destillativ isoliert und ihr Drehwert ebenfalls bestimmt.

Die Pyridinaddukte von (R)-29c [(R)-$Bp^3PS_2]_2Ni$ sind thermisch nicht präparativ spaltbar, obwohl bei DTA/TG-Messungen ein zweistufiger Masseverlust bei 130°C und 170°C von insgesamt 20% (theoretisch 20.2%) beobachtet wird. Bis ca. 130°C Badtemperatur findet keine Reaktion statt, bei höherer Temperatur zersetzt sich der grüne Feststoff unter Bildung eines braunen Rückstandes, der bisher nicht identifiziert werden konnte, bei dem es sich aber keinesfalls um Monoaddukt oder Nickelkomplex (R)-29c handelt. Dieses Addukt wurde durch Eintragen in Eisessig gespalten, wobei der Ausgangskomplex zu 100% zurückgewonnen werden konnte, während das Pyridin aus der alkalisch gestellten Lösung durch Ausschütteln mit Pentan isoliert wurde.

Die Ergebnisse dieser Adduktbildungen/-spaltungen bezüglich der Anreicherung eines Basenenantiomeren im kristallinen Diaddukt (e.e. Add.) bzw. in der verbliebenen überschüssigen Base (e.e. Lsg.) sind in Tab.13 aufgelistet (Definition e.e.: Kap. 2.2.3).

Komplex	Base			
	3-s-Butylpyridin		4-s-Butylpyridin	
	e.e.(Add.)	e.e.(Lsg.)	e.e.(Add.)	e.e.(Lsg.)
(R)-29a	1% (-)	1% (+)	15% (-)	10% (+)
(R)-29b	-	-	-	-
(R)-29c	-	-	11% (+)	8% (-)

Tab.13: Enantiomerenüberschüsse (e.e. = enantiomeric exess) der addierten (e.e.(Add.)) und der überschüssigen Base (e.e.(Lsg.)) bei der Adduktbildung der Nickelkomplexe (R)-29 mit den Pyridinderivaten 32a,b

Der sterisch am wenigsten behinderte Nickelkomplex (R)-29b $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$ zeigt keine Enantioselektivität bei der Adduktbildung. Die anderen beiden Komplexe (R)-29a und (R)-29c lagern 4-s-Butylpyridin deutlich enantioselektiv an, während die Adduktbildung mit 3-s-Butylpyridin auch mit diesen Komplexen ohne deutliche Enantioselektivität verläuft.

Bei gleicher absoluter Konfiguration des Biphenylsystems lagert $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ (R)-29a überwiegend (-)-4-s-Butylpyridin an, während $[(R)\text{-}Bp^3PS_2]_2Ni$ (R)-29c (+)-4-s-Butylpyridin bevorzugt. Zu analogen Ergebnissen kommt man bei der kalorimetrischen Untersuchung der Adduktbildung dieser Komplexe mit d- bzw. l-Ephedrin. Der Grund für diese entgegengesetzte Enantioselektivität ist bisher unbekannt. Leider läßt sich aus Dreidingmodellen der Diaddukte keine Bevorzugung eines Basenenantiomeren ableiten.

Daß sich die Enantiomerenüberschüsse Addukt/Lösung ungefähr wie 3:2 verhalten, folgt aus der Stöchiometrie der Adduktbildungsreaktion. Da fünf Mol Base je Mol Komplex eingesetzt wurden, von denen zwei im Diaddukt eingebaut wurden und drei in der Lösung verblieben, verhalten sich die Anreicherungen Diaddukt/Lösung wie 3:2.

Durch erneute Adduktbildung mit bereits angereicherter Base konnte in vier sukzessiven Adduktbildungs/-spaltungsschritten mit (R)-29a ein Enantiomerenüberschuß von 57% des (-)-4-sec-Butylpyridins erhalten werden. Kontrollexperimente mit (S)-29a und (S)-29c führten erwartungsgemäß zu Anreicherungen der Enantiomeren mit entgegengesetztem Drehsinn in vergleichbarem Maße.

Diese Ergebnisse übertreffen die mit Bis[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]nickel(II) erreichten Werte[23] von ca. 10% Anreicherung in einem und 39% Anreicherung in vier Adduktbildungs/-spaltungsschritten bei weitem. Damit ist die prinzipielle Eignung axial chiraler Dithiophosphato-nickel(II)-komplexe zur enantioselektiven Adduktbildung bewiesen.

Zu erwähnen ist noch, daß 3- und 4-sec-Butylpyridin bisher nicht durch andere Racematspaltungsmethoden als durch diese Adduktbildung an Nickelkomplexen getrennt werden konnten[23]. Ihre Enantiomeren wurden durch Pyridinringschluß aus optisch aktiven acyclischen Edukten dargestellt[125]. Die an diesen Verbindungen gemessenen spezifischen Drehungen dienten als Referenz zur Bestimmung der in Tab. 13 angegebenen Enantiomerenüberschüsse.

3.2.6.2 Kalorimetrische Messungen

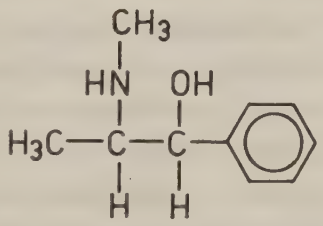
Die interessanten Ergebnisse, die bei früheren Experimenten unseres Arbeitskreises zur kalorimetrischen Bestimmung von Adduktbildungsenthalpien gemacht wurden[124], waren der Anlaß, mit dieser Methode zu überprüfen, ob unter sonst völlig analogen Bedingungen ein enantiomerenreiner Komplex NiL_2^* unterschiedliche Adduktbildungsenthalpien mit dem (+)- bzw. (-)-Enantiomeren einer Base gemäß

$$NiL_2^* + 2\,B^{(+)} \rightleftarrows NiL_2^*B_2^{(+)} \qquad \Delta H_+$$
$$NiL_2^* + 2\,B^{(-)} \rightleftarrows NiL_2^*B_2^{(-)} \qquad \Delta H_-$$

ergibt. Die Differenz $\Delta(\Delta H) = |\Delta H_+ - \Delta H_-|$ kann man als Maß für die Enantioselektivität der Adduktbildungsreaktion ansehen.

Die Bildung dieser oktaedrischen Diaddukte verläuft über pentakoordinierte Monoaddukte als Zwischenstufe[124]. Bei großem Basenüberschuß liegt das Gleichgewicht allerdings praktisch vollständig auf der Seite der Diaddukte.

Zur Bestimmung der Adduktbildungsenthalpien wurde Ephedrin 33 als optisch aktive Lewisbase gewählt, da es nicht nur preiswert in beiden enantiomeren Formen erhältlich ist, sondern darüberhinaus als sekundäres Amin mit großer Wahrscheinlichkeit die gewünschten Diaddukte bildet.



(1S,2R)-(+)-33

Bei Verwendung primärer Amine erhält man erfahrungsgemäß neben Diaddukten auch Mono- und Tetraaddukte[124], so daß

die Reaktion mit den Komplexen 29a-c unter Umständen zu verschiedenen Endprodukten führen würde. Dann wäre ein Vergleich der Reaktionsenthalpien unterschiedlicher Komplexe nicht möglich. Deshalb erscheinen für diese Versuche die ebenfalls preiswert erhältlichen optisch aktiven Basen α-Methylbenzylamin und Aminomethylpinan weniger geeignet.

Vorversuche mit (R)-29a-c und überschüssigem Ephedrin (Molverhältnis Ephedrin : Nickelkomplex = 30 : 1) hatten gezeigt, daß hierbei grüne Lösungen entstehen, deren UV-VIS-Spektren für oktaedrische Nickel(II)-Komplexe, die wahrscheinlich den Diaddukten (R)-29·2 Ephedrin entsprechen, typisch waren. Die Spektren boten keinen Hinweis auf Ausgangskomplex oder Monoaddukt. Engt man die Lösungen zur Trockne ein, so erhält man plastische gelbgrüne Feststoffe, aus denen weder durch Umkristallisieren noch durch Umfällen kristalline Diaddukte zu isolieren waren.

Die kalorimetrisch bestimmten Adduktbildungsenthalpien zeigt Tab. 14. Zu ihrer Ermittlung wurden feingemörserte Proben der Nickelkomplexe (R)-29a-c bzw. (S)-29a-c mit einer Lösung der dreißigfachen molaren Menge d- oder l-Ephedrin in Toluol umgesetzt. Erwartungsgemäß ist die Enthalpie der Reaktion von (R)-29 mit d-Ephedrin gleich der der Reaktion von (S)-29 mit l-Ephedrin. Deshalb sind in Tab. 14 nur die Adduktbildungsenthalpien der Komplexe (R)-29a-c, sowie die der "racemischen Komplexe" aufgeführt.

Es wurde hierbei ein isoperiboles Kalorimeter[126] benutzt. Damit bezeichnet man die Betriebsart eines Kalori-

meters bei konstanter Badtemperatur T_b und unterschiedlicher Temperatur des Meßsystems T_m. Im Gegensatz zu isothermen Kalorimetern, in denen der Wärmewiderstand zwischen Meßsystem und Umgebung (thermostatisiertes Bad) verschwindend klein ist, oder zu adiabatischen Kalorimetern, bei denen dieser Widerstand im Idealfall unendlich groß sein sollte, hat der Wärmewiderstand im isoperibolen Fall eine endliche Größe. Da T_b konstant ist, ergibt sich der Wärmefluß als Funktion von T_m. Wenn dieser Wärmeverlust reproduzierbar von der Temperaturdifferenz T_m-T_b abhängt, wie dies hier der Fall ist, dann ist eine Eichung des Kalorimeters durch elektrische Kalibrierung möglich.

Komplex	ΔH_+ [kJ/mol]	ΔH_- [kJ/mol]	$\Delta(\Delta H)$	ΔH_{rac} [kJ/mol]
29a	-141.7 (0.3)	-135.0 (0.2)	6.8	-133.5 (0.6)
29b	-133.7 (0.5)	-133.5 (0.3)	0.0	-133.7 (1.0)
29c	-168.7 (0.4)	-178.5 (0.2)	9.8	-177.9 (0.9)

Tab.14a: Reaktionsenthalpien der Umsetzung von (R)-29a-c mit d- oder l-Ephedrin (ΔH_+ und ΔH_-) bzw. von (RS)-29a-c mit l- und d-Ephedrin (ΔH_{rac})

Wie sich aus gesonderten Versuchen ergab, lösen sich alle Nickelkomplexe in Toluol exotherm. Die Lösungswärmen [kJ/mol] betragen: (R)-29a -6.8 (R)-29b -8.4 (R)-29c -44.7 Aus der erheblich größeren Lösungswärme von (R)-29c erklärt sich somit die im Vergleich zu den anderen Komplexen beträchtlich höhere Adduktbildungsenthalpie dieser Verbindung.

Für $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$ (R)-29b ist im Rahmen der Fehlergrenze keine Enantioselektivität zu beobachten, d.h. $\Delta(\Delta H) = 0$. Dies entspricht den negativen Erfahrungen, die mit diesem Komplex bei Versuchen zur Spaltung racemischer s-Butylpyridine gemacht worden waren (vgl. Kap. 3.2.6.1).

Bei $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ (R)-29a und $[(R)\text{-}Bp^3PS_2]_2Ni$ (R)-29c ergibt sich hingegen eine signifikante Differenz $\Delta(\Delta H)$ und damit eine deutliche Enantioselektivität , die für 29c größer ausfällt, als für 29a. Versuche zur Adduktbildung mit s-Butylpyridinderivaten hingegen zeigten eine deutlich höhere Enantioselektivität von (R)-29a (Kap. 3.2.6.1). Wie auch bei diesen Untersuchungen gefunden, addieren (R)-29a und (R)-29c trotz identischer absoluter Konfiguration nicht das gleiche Enantiomer der Lewisbase bevorzugt.

Die beobachteten Differenzen $\Delta(\Delta H)$ lassen sich auf eine unterschiedliche sterische Wechselwirkung der enantiomerenreinen Nickelkomplexe mit den beiden Basenantipoden zurückführen, die eine unterschiedliche Ni-N-Bindungsstärke zur Folge hat, welche ihrerseits die Lage der Gleichgewichte

$$NiL_2^* + 2\,B^{(+)} \rightleftarrows NiL_2^*B_2^{(+)} \qquad \Delta H_+$$
$$NiL_2^* + 2\,B^{(-)} \rightleftarrows NiL_2^*B_2^{(-)} \qquad \Delta H_-$$

mit NiL_2^* = (R)-29 und B = Ephedrin

beeinflußt und damit zu unterschiedlichen Reaktionsenthalpien führt.

Auffallenderweise entsprechen die Adduktbildungsenthalpien der "racemischen Komplexe" ΔH_{rac} nicht dem Mittelwert aus ΔH_+ und

ΔH_-. Zur Erklärung dieses Sachverhaltes ist zu bedenken, daß es sich bei den "racemischen Komplexen", wie erwähnt, um ein Gemisch aus rac- und meso-Form handelt (vgl. Kap.3.2.1). Im Falle der rac-Form $[(R)BpPS_2]_2Ni/[(S)BpPS_2]_2Ni$ entspricht vermutlich die Adduktbildungsenthalpie dem Mittelwert von ΔH_+ und ΔH_-. Die Differenz zum tatsächlichen Wert von ΔH_{rac} ist deshalb wahrscheinlich auf eine hiervon abweichende Adduktbildungsenthalpie der meso-Form zurückzuführen. Da man das Verhältnis rac-/meso-Form aus ^{31}P-NMR-Messungen kennt, kann man die Adduktbildungsenthalpie der meso-Form unter der Voraussetzung abschätzen, daß dieses Verhältnis auch bei der Adduktbildung erhalten bleibt. Es ergeben sich damit für die meso-Formen die Werte gemäß Tab. 14b.

Komplex	ΔH_{rac}	$(\Delta H_+ + \Delta H_-)/2$	[meso]/[rac]	ΔH_{meso}
29a	-133.5	-138.4	2:1	-131.2
29c	-177.9	-173.6	1:1	-182.6

Tab.14b: Adduktbildungsenthalpien der meso-Formen von 29a,c mit Ephedrin, berechnet aus ΔH_{rac}, dem Mittelwert von ΔH_+ und ΔH_- (Tab. 14a) und dem molaren Verhältnis meso-/rac-Form gemäß Tab. 5 (Kap. 3.2.1)

Auch dieses Ergebnis ist erstaunlich; die meso-Form von 29a zeigt eine Adduktbildungsenthalpie, die deutlich kleiner ist als ΔH_+ und ΔH_-, während die der meso-Form von 29c größer ausfällt als die entsprechenden Werte für ΔH_+ und ΔH_-.

Untersuchung einer Folgereaktion des Komplexes 29a mit Ephedrin

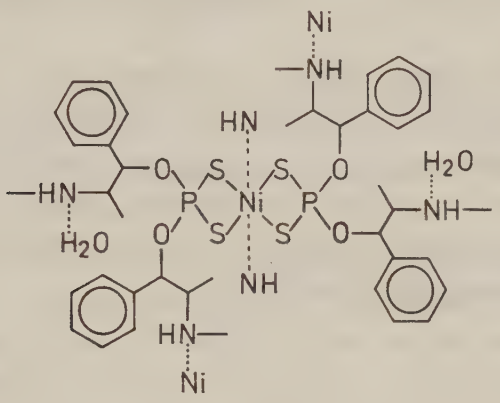
Aus Lösungen von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ 29a mit Ephedrin in Toluol fällt nach mehreren Wochen ein feines grünes Kristallpulver aus, das in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel mehr zu lösen ist. Das UV-Remissionsspektrum zeigt das für einen oktaedrischen Nickelkomplex charakteristische Bild. Im IR-Spektrum erscheinen die typischen Ephedrin-Banden, während die für den Biphenylrest charakteristischen Extinktionen vollkommen fehlen.

Engt man die Lösung zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf, verbleibt ein hellbeiger Feststoff, der nach Umkristallisation aus Heptan anhand von ^{1}H-NMR-/IR-/ ORD-Spektren als optisch reines Biphenol $(R)\text{-}Bp^1H_2$ identifiziert wurde. Man kann also davon ausgehen, daß der Ligand $(R)\text{-}Bp^1PS_2^-$ in Form einer Umligandierung reagiert hat.

Unter der Annahme, daß dies durch einen nukleophilen Angriff der Ephedrinhydroxygruppe auf die O_2PS_2-Einheit erfolgt ist, sollte der grüne Komplex eine Zusammensetzung $(Ephedrin_2PS_2)_2Ni$ 34 haben, wobei die grüne Farbe durch Koordination von zwei der vier Stickstoffatome eines Moleküls an Nickelatome benachbarter Moleküle hervorgerufen wird. Diese polymere Struktur erklärt auch die beobachtete Schwerlöslichkeit des Feststoffes.

Die Elementaranalyse bestätigt diese Annahme. Eine Formel $(Ephedrin_2PS_2)_2Ni\cdot 2H_2O$ vorausgesetzt, die durch eine intensive Wasser-OH-Bande im IR-Spektrum gestützt wird, stimmt die Elementaranalyse der Elemente C,H,N,P,S und Ni mit der berechneten Zusammensetzung überein. Das magnetische Moment ergibt sich mit

dieser Summenformel zu 2.8 B.M. und liegt damit im Erwartungsbereich für oktaedrische Nickelkomplexe[123,124].



34

Auch die DTA/TG-Untersuchung des Feststoffes korrelliert mit der vermuteten Struktur. Bei etwa 100°C beobachtet man einen Masseverlust von 3.4%, theoretisch wäre bei der Abspaltung von zwei Wassermolekülen 3.7% zu erwarten. Dann folgen bei 140°C und 175°C zwei Abspaltungsschritte von ca. 17%, denen sich ab 200°C ein kontinuierlicher Masseverlust von 34% bis 400°C anschließt. Dies entspricht der sukzessiven Abspaltung von insgesamt vier Ephedrinmolekülen (theoretisch je 17%). Der Gesamtmasseverlust beträgt 68.2% statt theoretisch zu erwartenden 71.6%. Man kann dies darauf zurückführen, daß die Ephedrinabspaltung unter Reaktion mit Feuchtigkeitsspuren im Inertgas gemäß:

$$(\text{EphedrinO}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni} + 2\ \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\ \text{EphedrinOH} + \text{Ni}(\text{OPS}_2)_2$$

erfolgt, wobei der Rückstand ein Nickelsalz mit schwefelhaltigem Metaphosphatanion darstellt. Diese Erklärung stimmt mit den beobachteten Masseverlusten besser überein, als die ebenfalls

mögliche Spaltung unter Ablauf einer Eleminierungsreaktion nach:

$$(\text{Ephedrin}O_2PS_2)_2Ni \rightarrow 4\ \text{Ph-CH=C}(NH_2)CH_3 + ((HO)_2PS_2)_2Ni$$

Eine solche Umligandierung ist an frischen oder nur wenige Tage alten Lösungen nicht zu beobachten. Des weiteren hat auch nach mehreren Monaten nur ein kleiner Teil des eingesetzten Nickelkomplexes wie oben geschildert reagiert. Daraus folgt, daß diese Umligandierung keinen Einfluß auf das Ergebnis der kalorimetrischen Messungen haben kann.

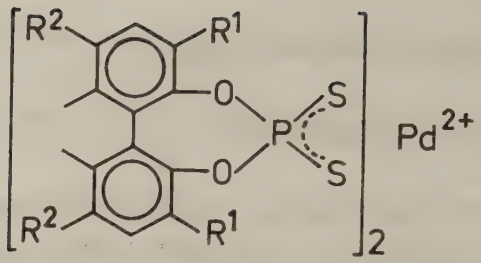
3.3 Palladium(II)-Komplexe $(BpPS_2)_2Pd$

3.3.1 Synthese und Eigenschaften

Im Kapitel 3.2.1 wurde gezeigt, daß bei den Nickelkomplexen $(BpPS_2)_2Ni$ die Differenz der Chemischen Verschiebungen von rac- und meso-Form $\Delta\delta_P$ proportional zur Größe von R^1, dem Substituenten in ortho-Stellung zum Sauerstoff, ist. Es sollte nun überprüft werden, ob dieser Zusammenhang auch für Palladiumkomplexe gilt, die eine analoge Koordinationsgeometrie aufweisen und demnach ebenfalls bei der Synthese als Gemisch folgender Stereoisomere anfallen:

rac-Form	(+)$BpPS_2$ Pd S_2P(+)Bp	(-)$BpPS_2$ Pd S_2P(-)Bp
meso-Form	(+)$BpPS_2$ Pd S_2P(-)Bp	(-)$BpPS_2$ Pd S_2P(+)Bp

Die Palladiumkomplexe 35a-f entstehen praktisch quantitativ bei Zugabe einer wäßrigen $PdCl_2$-Lösung zu einer alkoholischen Lösung der Ammoniumsalze $BpPS_2^- NH_4^+$ als orangefarbene feinkristalline Niederschläge. Wie die Nickelkomplexe 29 sind sie gut löslich in Aromaten und chlorierten Kohlenwasserstoffen, ausgenommen 35c und 35f, die deutlich schwerer löslich sind, als die anderen Palladiumkomplexe 35. Ihr Diamagnetismus und das Extinktionsmaximum im UV-VIS-Spektrum bei 22000 cm^{-1} sind eindeutige Indizien für eine planarquadratische Koordinationsgeometrie[80,86-88], wobei eine definitive Zuordnung dieser d-d-Bande, wie bei den analogen Nickelkomplexen (Kap. 3.2.5), nicht möglich ist. Die Schmelzpunkte und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten der Verbindungen 35a-f sind in Tab. 15 aufgelistet.



35

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$(Bp^1PS_2)_2Pd$
b	Methyl	t-Butyl	$(Bp^2PS_2)_2Pd$
c	i-Propyl	t-Butyl	$(Bp^3PS_2)_2Pd$
d	t-Butyl	Chlor	$(Bp^4PS_2)_2Pd$
e	i-Propyl	Dimethylallyl	$(Bp^5PS_2)_2Pd$
f	Brom	Methyl	$(Bp^6PS_2)_2Pd$

	Schmp. [°C]	δ_P [ppm]	I	$\Delta\delta_P$
35a	372	102.66 und 104.79	1:1	2.13
35b	374	106.45 und 106.85	1:2	0.40
35c	220	105.30 und 105.80	1:2	0.50
35d	205	103.16 und 105.09	2:1	1.93
35e	255	106.92 und 107.53	2:3	0.61
35f	237	106.01	-----	----

Tab. 15: δ_P-Werte (δ_P(rac) unterstrichen) und Intensitätsverhältnis I der Resonanzen (Lösungsm. s. nächste S.), sowie Schmelzpunkte der Komplexe $(BpPS_2)_2Pd$ 35

Anmerkungen zu Tab. 15:

1) Die Schmelzpunkte oberhalb 300°C wurden aus endothermen Peaks der DTA-Kurven bestimmt und weisen deshalb eine Ungenauigkeit von ca. 2°C aus.
2) Alle NMR-Spektren wurden in ca.10%iger Chloroform-Lösung aufgenommen, außer denen von 35c bzw. 35f, die nur in Hexachlorbutadien bzw. 1,1,2,2-Tetrachlorethan ausreichend löslich waren.
3) Durch Vergleich mit den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der optisch reinen Komplexe (R)-35a-c konnte das Signal der rac-Form einwandfrei identifiziert werden (in Tab. 15 unterstrichen).
4) Die Abweichung des Intensitätsverhältnisses I der ^{31}P-NMR-Resonanzen vom statistisch zu erwartenden Wert 1:1 bei 35b-e deutet auf die bevorzugte Bildung einer der diastereomeren Formen (rac oder meso) hin, wobei im Falle der Komplexe 35b,c die rac-Form energetisch begünstigt zu sein scheint.

Auch hier zeigt sich wie bei den Nickelkomplexen 29 der Einfluß der Sperrigkeit des Substituenten R^1 in 35 auf die Differenz $|\delta_P(rac) - \delta_P(meso)| = \Delta\delta_P$. Diese Korrelation ist in Tab. 16 nochmals verdeutlicht. Es sei darauf hingewiesen, daß $\Delta\delta_P$ bei den Palladiumkomplexen 35 ca. 1.5fach größer ist, als bei den Nickelkomplexen 29.

Die auf Grund der gleichen van der Waals-Radien des Bromatoms und der Methylgruppe erwartete Ähnlichkeit der Differenz $\Delta\delta_P$ für 35b und 35f konnte nicht bestätigt werden. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen wurden.

Komplex	R^1	$\Delta\delta_P$ [ppm]
35a, 35d	t-Butyl	1.93/2.13
35c, 35e	i-Propyl	0.50/0.61
35b	Methyl	0.40
35g	Brom	0
(*)	H	0

Tab. 16: Korrelation zwischen der Größe von R^1 in 35 und $\Delta\delta_P$ der Palladiumkomplexe $(BpPS_2)_2Pd$ (vgl. Tab. 15)
(*) Bis-[(R,S)-0,0'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]palladium(II)[23]

Im Falle der Komplexe $(Bp^6PS_2)_2Pd$ 35g und Bis[(R,S)-0,0'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphato]palladium(II)[23] zeigt sich jeweils nur eine Resonanz. Es ist anzunehmen, daß hier entweder unter unter den vorgegebenen Aufnahmebedingungen keine Auflösung der Resonanzen δ_P(rac) und δ_P(meso) erfolgt, oder daß diese zufällig isochron sind. Die Bildung nur eines Isomeren und damit eine stereospezifische Synthese erscheint hingegen unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß bei allen anderen Palladiumkomplexen 35 beide Isomere, dem Intensitätsverhältnis I der ^{31}P-NMR-Signale zufolge, in vergleichbarer Menge entstehen (vgl. Tab. 15).

Zu erwähnen ist außerdem, daß mittels analytischer HPLC $(Bp^1PS_2)_2Pd$ 35a und $(Bp^3PS_2)_2Pd$ 35c in rac- und meso-Form getrennt werden konnten. Durch analoge Versuche mit den optisch reinen Komplexen wurde deren Enantiomerenreinheit nachgewiesen.

3.3.2 Optisch aktive Palladiumkomplexe

Die Darstellung der optisch reinen Komplexe (R)-35a-c erfolgt analog den racemischen Verbindungen unter Verwendung von (R)-$BpPS_2^-$ MBA^+. Ihre Schmelzpunkte liegen nur geringfügig höher als die der racemischen Komplexe, wie sich bereits schon bei den Komplexen $(BpPS_2)_2Ni$ gezeigt hatte.

Die ORD-Kurven der Komplexe (R)-35a-c sind in Abb. 18 wiedergegeben. Während bei den Nickelkomplexen (R)-29 (Abb. 2) die Kurven sowohl im UV- als auch im VIS-Bereich sehr ähnlich verliefen, gilt dies im Falle der drei analogen Palladiumkomplexe nur für den UV-Bereich oberhalb 25000 cm^{-1}, der durch den Biarylchromophor geprägt wird. Im VIS-Bereich unterscheiden sich vor allem (R)-35a und (R)-35c drastisch. Man könnte sogar von einer Umkehrung des Vorzeichen des Cottoneffektes der d-d-Bande in der Reihenfolge:

$(Bp^1PS_2)_2Pd$ $(Bp^3PS_2)_2Pd$ $(Bp^2PS_2)_2Pd$

von negativ über schwach-negativ nach positiv sprechen.

Eine ähnliche Sachlage findet man bei den entsprechenden Kobalt(II)-Komplexen; hier zeigt $(Bp^2PS_2)_2Co$ ebenfalls das umgekehrte Vorzeichen des Cottoneffektes einer Charge-Transfer-Banden verglichen mit dem der anderen beiden Komplexe (vgl. Kap. 3.4.2). Eine Erklärung für diesen Befund steht noch aus.

In Tab. 17 sind Cottoneffekte und UV-VIS-Extinktionsmaxima der Palladiumkomplexe zusammengefaßt.

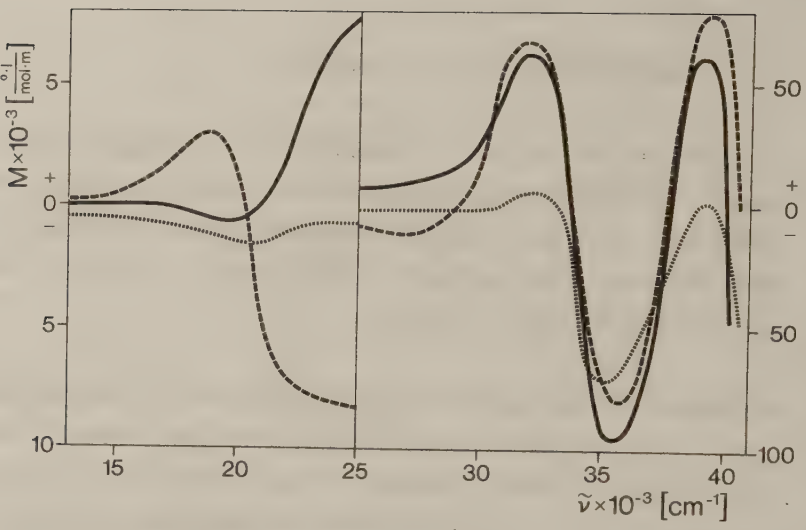


Abb. 18: ORD-Kurven von [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Pd 35a
([CHCl$_3$, 20°C) [(R)-Bp^{2}PS$_2$]$_2$Pd 35b
[(R)-Bp^{3}PS$_2$]$_2$Pd 35c

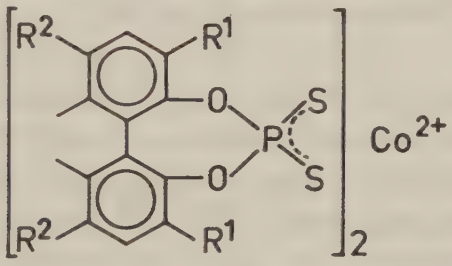
	(R)-35a	(R)-35b	(R)-35c
CE(1)	22300 (-)	20700 (+)	22100 (-)
UV(1) d-d	22900 (2.30)	21800 (2.31)	22200 (2.00)
CE(2)	30500 (-)	30200 (-)	31500 (-)
UV(2) CT	29400 sh	29400 sh	29300 sh
CE(3)	33800 (+)	33700 (+)	34000 (+)
UV(3) IL	33900 (3.88)	33900 (3.57)	34000 (3.33)
CE(4)	37800 (-)	37800 (-)	37300 (-)
UV(4) IL	39000 sh	39500 sh	39300 sh

Tab.17: Cottoneffekte CE (Signum) und UV-Extinktionsmaxima (lgε) [cm^{-1}] von [(R)-BpPS$_2$]$_2$Pd IL= Innerligandübergang

3.4 Kobaltkomplexe $(BpPS_2)_2Co^{II}$ und $(BpPS_2)_3Co^{III}$

3.4.1 Darstellung und Redoxverhalten

Die Kobalt(II)-Komplexe 36a-d wurden wie die entsprechenden Nickel(II)-Komplexe aus Lösungen der Ammoniumsalze $BpPS_2^-$ NH_4^+ und Kobaltacetat in Eisessig als dunkelgrüne Kristallpulver erhalten.



36

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$(Bp^1PS_2)_2Co$
b	Methyl	t-Butyl	$(Bp^2PS_2)_2Co$
c	i-Propyl	t-Butyl	$(Bp^3PS_2)_2Co$
d	t-Butyl	Chlor	$(Bp^4PS_2)_2Co$

Während Kobalt(II)-Komplexe mit Dithiophosphato-Liganden normalerweise bei Luftzutritt schnell zu den Kobalt(III)-Komplexen oxidiert werden[127,128], wie dies auch beim Kobalt(II)-Komplex des Binaphthyldithiophosphorsäureesters beobachtet wurde[23], sind alle hier beschriebenen Kobalt(II)-Komplexe bemerkenswert

luftstabil. Sie sind wie die Nickelkomplexe $(BpPS_2)_2Ni$ in chlorierten Kohlenwasserstoffen und Aromaten gut, in Ether und Ligroin mäßig löslich. In polaren Lösungsmitteln lösen sie sich nur geringfügig, allerdings etwas besser als die entsprechenden Nickelkomplexe. Die Schmelzpunkte der Komplexe 36a-d sind sehr unterschiedlich:

36a	330°C (DTA)	36c	207°-209°C
36b	168°-172°C	36d	239°C

Das für Diastereomerengemische zu erwartende Schmelzintervall zeigen nur die Verbindungen 36b und 36c.

Ihr magnetisches Moment von 4.4-4.7 B.M. sowie ihr UV-VIS-Spektrum mit dem stark struktuierten Extinktionsmaximum zwischen 15000 und 16000 cm^{-1} (Zuordnung $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$) sind typisch für tetraedrische CoS_4-Komplexe[78,79,128]. Die UV-VIS-Spektren der Kobalt(II)-Komplexe sind in Tab. 18 zusammengefaßt, wobei die Absorptionsbanden wie folgt zugeordnet werden können[78,129]:

$\tilde{\nu}_1$ d-d $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$

$\tilde{\nu}_2$ d-d $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$

$\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_4$ CT

	$\tilde{\nu}_1$	$lg\varepsilon_1$	$\tilde{\nu}_2$	$lg\varepsilon_2$	$\tilde{\nu}_3$	$lg\varepsilon_3$	$\tilde{\nu}_4$	$lg\varepsilon_4$
36a	15100	1.58	15800	1.83	25600	3.11	31200	3.61
36b	15200	sh	16300	1.74	25600	2.99	30900	3.13
36c	15200	sh	16100	2.12	25300	sh	31100	3.58
36d	15100	1.77	15800	1.93	25700	3.21	31700	sh

Tab. 18: Extinktionsmaxima [cm^{-1}] im Sichtbaren Bereich der Komplexe $(BpPS_2)_2Co^{II}$ 36 in $CHCl_3$

Die ersten beiden Absorptionsbanden gehören also zum gleichen Übergang, der durch Spin-Bahn-Kopplung weiter aufgespalten wird[129]. Die beiden folgenden sind Charge-Transfer-Banden, vermutlich vom Typ Metall → Ligand, also Metalloxidationsbanden. Alle weiteren Absorptionen gehören zu angeregten Zuständen des Liganden.

Während sich die tetraedrischen Komplexe 36 durch eine für Kobalt(II)-dithiophosphato-komplexe bemerkenswerte Oxidationsbeständigkeit auszeichnen, ergeben sich bei den oktaedrischen Kobalt(III)-komplexen 37 interessante stereochemische Aspekte. Oktaedrische Tris-chelat-Metallkomplexe können nämlich aufgrund unterschiedlicher Konfiguration am Metallatom in zwei optischen Isomeren auftreten, die wie folgt (Abb.19) definiert sind[130]:

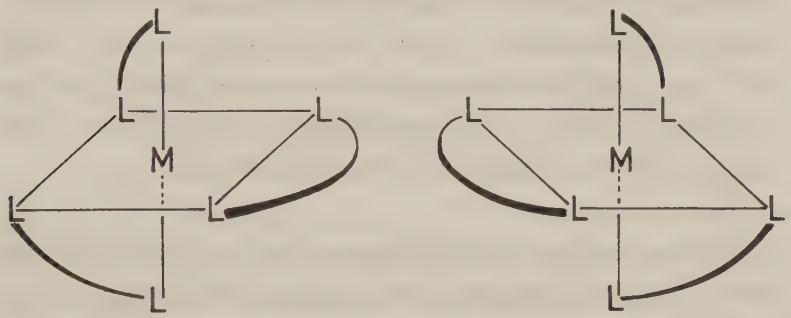


Abb.19: Δ- und Λ-Konfiguration oktaedrischer Trischelatkomplexe

Sind die Liganden achiral, so verhalten sich Δ- und Λ-Isomer spiegelbildlich zueinander und enstehen daher bei der Synthese in equimolaren Mengen. Im Falle eines chiralen Liganden können

jedoch folgende acht Stereoisomere gebildet werden, von denen jeweils zwei zueinander enantiomer sind:

Δ(R/R/R)	Δ(R/R/S)	Δ(R/S/S)	Δ(S/S/S)
Λ(S/S/S)	Λ(S/S/R)	Λ(S/R/R)	Λ(R/R/R)

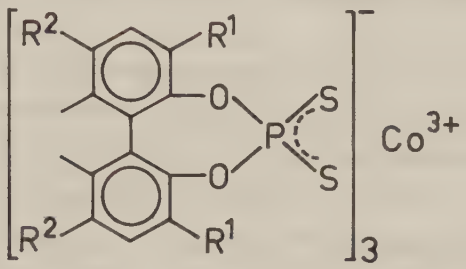
Es ist anzunehmen, daß im Falle sterisch anspruchsvoller Liganden die Diastereomeren bei der Synthese nicht im statistischen Verhältnis 1:3:3:1 entstehen, sondern daß bestimmte Diastereomere bevorzugt gebildet werden. Das Ausmaß einer solchen Diastereoselektivität sollte von Natur und Raumerfüllung der Liganden abhängen und könnte im Extremfall zur alleinigen Bildung eines Isomeren führen[131,132].

Da nun Kobalt(III)-Komplexe diamagnetisch sind, besteht prinzipiell die Möglichkeit, diesen Sachverhalt für die Komplexe $(BpPS_2)_3Co$ 37 mittels ^{31}P-NMR-Spektroskopie zu überprüfen: Jedes Enantiomerenpaar sollte zu einer Resonanz Anlaß geben; aus dem Intensitätsverhältnis der Resonanzen könnte auf eine Abweichung von der statistischen Verteilung 1:3:3:1 und damit auf eine diastereoselektive Synthese geschlossen werden.

Für diesbezügliche Untersuchungen wurden die Kobalt(III)-Komplexe 37a-d aus $BpPS_2^- NH_4^+$, Kobalt(II)acetat und H_2O_2 in Eisessig in Form brauner Kristallpulver dargestellt. Man fällt sie zur Reinigung aus Chloroform mit Ethanol um. Die Komplexe 37 sind gut löslich in Ligroin, Chlorkohlenwasserstoffen, Aromaten und Ether, schwer löslich hingegen in niederen Alkoholen und Aceton. Sie sind wider Erwarten in Lösung nicht stabil, sondern zersetzen sich langsam unter Bildung von Kobalt(II)-Komplex 36 und Disulfan $(BpP(S)S)_2$, wahrscheinlich gemäß folgender Glei-

chung: $2\ (BpPS_2)_3Co^{III} \rightleftarrows 2\ (BpPS_2)_2Co^{II} + (BpP(S)S)_2$

Die Produkte konnten UV-spektroskopisch (Kobalt(II)-Komplex) und mittels $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Disulfan) nachgewiesen werden.



37

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$(Bp^1PS_2)_3Co$
b	Methyl	t-Butyl	$(Bp^2PS_2)_3Co$
c	i-Propyl	t-Butyl	$(Bp^3PS_2)_3Co$
d	t-Butyl	Chlor	$(Bp^4PS_2)_3Co$

Bei dieser Zersetzung handelt es sich offensichtlich um eine photochemische Reaktion, wie sie von COSTANZO et al[133] bei Bestrahlung von Tris(diethyldithiophosphato)kobalt(III) mit Licht der Wellenlänge der Charge-Transfer-Übergänge (vgl. Zuordnung der Extinktionsmaxima auf der nächsten Seite) beschrieben wurde. Bei Lichtausschluß erfolgt die Zersetzung der Komplexe 37 nämlich erheblich langsamer. Darüberhinaus zeigte es sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit auch von der Polarität des Lösungsmittels und von der Größe des Liganden abhängt. Sie ist umso größer,je polarer das Lösungsmittel und je sperriger

der Ligand ist. UV-VIS-Messungen zufolge hat sich eine Lösung von $(Bp^1PS_2)_3Co^{II}$ 37a in Eisessig nach vier Wochen zu ca. 50% zersetzt, während $(Bp^2PS_2)_3Co^{III}$ 37b unter analogen Bedingungen erst zu etwa 10% reagiert hat.

An dieser geringen Stabilität der Kobalt(III)-Komplexe scheiterte dann auch die beabsichtigte ^{31}P-NMR-Untersuchung bezüglich Diastereomerenbildung und Diastereoselektivität bei der Synthese. Selbst frisch hergestellte Lösungen der Komplexe 37 sind bereits durch Spuren paramagnetischen Kobalt(II)-Komplexes verunreinigt. Dies führt zu einer starken Verbreiterung der Resonanzen im ^{31}P-NMR-Spektrum, so daß für alle Komplexe $(BpPS_2)_3Co$ jeweils nur ein Signal bei 80 ppm - 90 ppm mit einer mittleren Halbwertsbreite von 30 Hz zu beobachten ist. Hinzu kommt, daß auch kristalline Proben der Kobalt(III)-Komplexe immer einen geringen Paramagnetismus zeigen, der, wie oben erwähnt, auf Verunreinigungen durch Kobalt(II)-Komplex zurückzuführen ist. Diese ließen sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren der Komplexe 37 nicht beseitigen.

Erfolgreicher war der Versuch, eine Diastereomerentrennung durch HPLC zu erreichen. Es gelang in der Tat $(Bp^1PS_2)_3Co^{III}$ 37a auf diese Weise in vier Komponenten im ungefähren Verhältnis 6:10:1:3 zu zerlegen. Wenn es sich bei allen vier beobachteten Species um Stereoisomere von 37a handelt (und nicht etwa um Kobalt(II)-Komplex 36a oder um Intermediärprodukte der oben erwähnten Zersetzungsreaktion), und dafür spricht die UV-Indikation im ersten Extinktionsmaximum des Kobalt(III)-Komplexes, so sind die Diastereomeren tatsächlich nicht im statistisch zu

erwartenden Molverhältnis bei der Synthese gebildet worden.

Die UV-spektroskopischen Daten der Verbindungen 37a-d sind in Tab. 19 aufgeführt, wobei sich die Zuordnung der Absorptionsmaxima[127,128,134] wie folgt ergibt:

$\tilde{\nu}_1$ d-d $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$

$\tilde{\nu}_2$ d-d $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$

$\tilde{\nu}_3$ CT $\pi^1 \rightarrow e_g$

$\tilde{\nu}_4$ CT $\pi^2 \rightarrow e_g$

Während also die ersten beiden Banden d-d-Übergängen entsprechen, handelt es sich bei den folgenden zwei Banden um sogenannte Metallreduktionsbanden[133].

	$\tilde{\nu}_1$	$lg\varepsilon_1$	$\tilde{\nu}_2$	$lg\varepsilon_2$	$\tilde{\nu}_3$	$lg\varepsilon_3$	$\tilde{\nu}_4$	$lg\varepsilon_4$
37a	13200	2.55	18500	sh	23500	3.87	29200	4.18
37b	13500	2.60	18700	sh	23800	sh	30300	4.23
37c	13500	2.43	18900	sh	23800	sh	30300	4.12
37d	13200	2.26	17600	sh	23400	sh	30300	3.95

Tab. 19: Extinktionsmaxima [cm^{-1}] im Sichtbaren Bereich der Komplexe $(BpPS_2)_3Co$ 37 in $CHCl_3$

Zusammenfassend kann man sagen, daß die hier beschriebenen Dithiophosphatoliganden sich im Falle der Kobaltkomplexe wie Dithiophosphinatoliganden verhalten und, trotz ihres deutlich höheren Redoxpotentials (s. Kap. 4), die zweiwertige Oxidationsstufe des Metalls bevorzugen, möglicherweise aufgrund der hohen sterischen Behinderung der Liganden im Tris-Chelat.

3.4.2 Optisch aktive Kobaltkomplexe

Die Synthese der optisch reinen Kobaltkomplexe erfolgte analog der der racemischen Verbindungen mit (R)-$BpPS_2^-$ MBA^+ statt $BpPS_2^-$ NH_4^+. Wie bereits bei den Palladiumkomplexen (Kap. 3.3.2) erwähnt, fällt der Kobalt(II)-Komplex (R)-36b durch die Inversion des Cottoneffektes einer CT-Bande auf, während die Cottoneffekte der Komplexe $(Bp^1PS_2)_2Co^{II}$ (R)-36a und $(Bp^3PS_2)_2Co^{II}$ (R)-36c durchgehend gleiches Vorzeichen aufweisen (vgl.Abb.20, Tab.20).

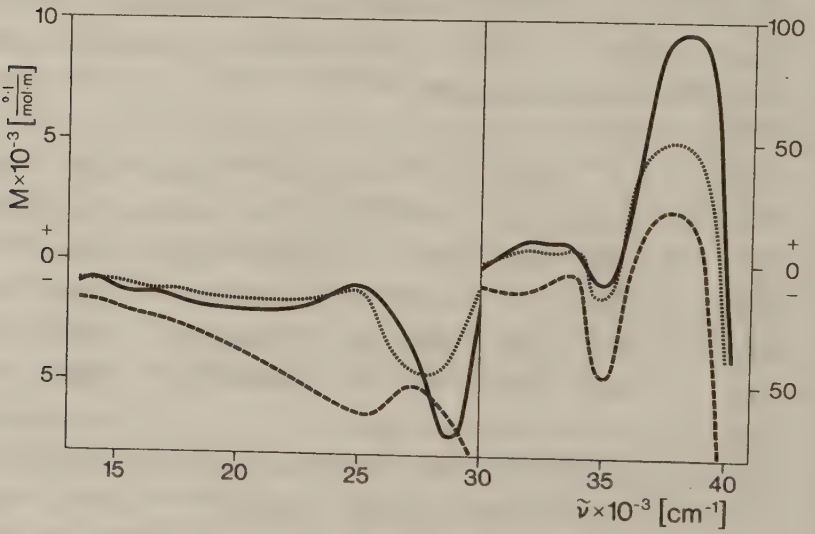


Abb. 20: ORD-Spektren von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Co^{II}$ (R)-36a ——
$(CHCl_3, 20\ °C)$ $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Co^{II}$ (R)-36b – – – –
$[(R)\text{-}Bp^3PS_2]_2Co^{II}$ (R)-36c ·····

Da einerseits mit $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ bei der enantioselektiven Adduktbildung sehr gute Resultate erzielt worden waren und andererseits bekannt ist, daß auch Kobalt(II)-Komplexe Pyridin-

addukte bilden[101b;102d,e,f,g], wurde am Beispiel von (R)-36a $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Co$ untersucht, ob auch die Komplexe 36 zur enantioselektiven Adduktbildung befähigt sind.

		(R)-36a	(R)-36b	(R)-36c
CE(1)		15000 (+)	15000 (+)	15500 (+)
UV(1)	d-d	15100 (1.58)	15200 sh	15200 sh
CE(2)		16000 (-)	16400 (-)	17000 (-)
UV(2)	d-d	15800 (1.83)	16300 (1.74)	16100 (2.12)
CE(3)		27000 (+)	26100 (-)	25900 (+)
UV(3)	CT	25600 (3.11)	25600 (2.99)	25300 sh
CE(4)		30900 (-)	30200 (+)	30800 (-)
UV(4)	CT	31200 (3.61)	30900 (3.13)	31100 (3.58)
CE(5)		34500 (+)	34200 (+)	34400 (+)
UV(5)	IL	34700 sh	34700 sh	34700 sh
CE(6)		36500 (-)	35700 (-)	36000 (-)
UV(6)	IL	36200 sh	35400 sh	35700 sh
CE(7)		40000 (+)	39800 (+)	40100 (+)
UV(7)	IL	40600 (4.46)	39800 (4.42)	40000 (4.49)

Tab.20: Cottoneffekte CE (Signum) und UV-Extinktionsmaxima ($lg\varepsilon$) [cm^{-1}] der Komplexe $[(R)\text{-}BpPS_2]_2Co^{II}$ 36 in $CHCl_3$
IL = Innerligandübergang

Hierzu wurde eine konzentrierte Lösung von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Co^{II}$ (R)-36a in Chloroform mit der fünffachen molaren Menge 4-sec-Butylpyridin versetzt und die entstandene tiefblaue Lösung zur Trockne eingeengt. Hierbei resultierte ein blauer Feststoff bei

dem es sich nach Elementaranalyse und Masseverlust bei DTA-TG-Messungen um ein Diaddukt handelte. Dieses wies jedoch nicht die typische Rosafärbung oktaedrisch koordinierter Kobalt(II)-Komplexe auf.

Das UV-VIS-Remissionsspektrum dieses Produktes ähnelte stark dem des tetraedrisch koordinierten CoS_4-Chromophors mit einer strukturierten Bande, die Maxima bei 16700 cm^{-1} und 15700 cm^{-1} zeigte, und einer weiteren bei 25300 cm^{-1}. Erstere entspricht wahrscheinlich einem d-d-Übergang, bei letzterer handelt es sich vermutlich um eine CT-Bande. Das magnetische Moment wurde zu 4.7 B.M. gefunden und liegt damit zwischen den Erwartungsbereichen für tetraedrisch (4.3 - 4.7 B.M.[135]) und oktaedrisch (4.8 - 5.1 B.M.[136]) koordiniertes Kobalt(II).

Möglicherweise, und dafür sprechen die blaue Farbe, die strukturierte Bande im UV-VIS-Spektrum sowie das magnetische Moment, enthält das Addukt ein tetrakoordiniertes Kobalt(II)ion, wobei der Chelatligand dann allerdings einzähnig fungieren müßte. Eine im IR-Spektrum daraufhin erwartete Bande der P=S-Valenzschwingung konnte jedoch wegen des Bandenreichtums in diesem Bereich nicht identifiziert werden.

Thermisch ließ sich dieses Addukt nicht spalten. Die angelagerte Base 4-sec-Butylpyridin wurde daher mit Eisessig abgetrennt und, wie bei den Nickelkomplexen beschrieben, isoliert. Sie zeigte eine optische Anreicherung von ca. 5% des (+)-Enantiomers, die überschüssige Base war zu ca. 3.5% an (-)-4-sec-Butylpyridin angereichert.

Aufgrund dieses positiven Befundes wurden kalorimetrische Messungen zur Adduktbildung von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Co^{II}$ mit Ephedrin analog den in Kap. 3.2.6.2 für die Nickelkomplexe $(BpPS_2)_2Ni$ beschriebenen Untersuchungen durchgeführt. Auch hierbei ergaben sich für die Gleichgewichtsreaktionen

$$CoL_2^* + 2\,B^{(+)} \rightleftarrows CoL_2^*B_2^{(+)} \qquad \Delta H_+$$

$$CoL_2^* + 2\,B^{(-)} \rightleftarrows CoL_2^*B_2^{(-)} \qquad \Delta H_-$$

(mit $L^* = (R)\text{-}Bp^1PS_2^-$ und B = Ephedrin)

unterschiedliche Reaktionsenthalpien:

$\Delta H_- = 111.7\ (0.1)$ kJ/mol $\qquad \Delta H_+ = 118.2\ (0.2)$ kJ/mol

und damit ein $\Delta(\Delta H)$ von 5.5 kJ/mol. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung, wie der beim entsprechenden Nickelkomplex $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ ermittelte (6.8 kJ/mol).

Somit konnte erstmalig gezeigt werden, daß auch chirale Dithiophosphatokobalt(II)-Komplexe zur Trennung racemischer Basen geeignet sind.

Die ORD-Spektren der Kobalt(III)-Komplexe $[(R)\text{-}BpPS_2]_3Co^{III}$ in Abb. 21 zeigen nicht nur im UV-Bereich, sondern auch im Sichtbaren hohe molare Drehungen, wie sie ein lediglich asymmetrisch gestörter Chromophor, der z.B. bei den bereits beschriebenen Nickel(II)- und Kobalt(II)komplexen 29 bzw. 36 vorliegt, nicht zeigt. Sie sind bedingt durch einen inhärenten Chromophor, nämlich das chirale $Co(S\text{-}S)_3$-Zentrum (vgl.Kap.2.2.3 und 3.2.2).

Aus den großen Drehwerten kann außerdem auf die bevorzugte Bildung eines der beiden möglichen Diastereomeren $\Delta(R/R/R)$ oder $\Lambda(R/R/R)$ geschlossen werden[23]. Der Grad der Bevorzugung

nimmt, den abnehmenden Drehwerten zufolge, in dieser Reihe ab:

$[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_3Co$ $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_3Co$ $[(R)\text{-}Bp^3PS_2]_3Co$

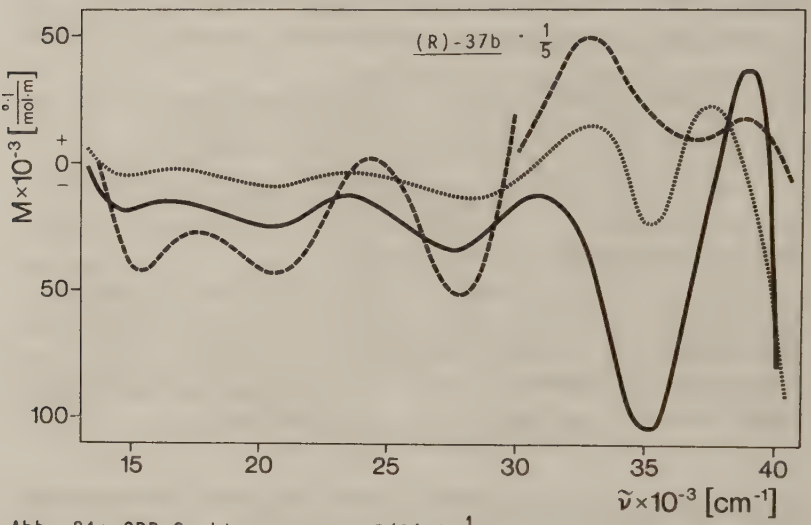


Abb. 21: ORD-Spektren von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_3Co$ (R)-37a
$(CHCl_3, 20°C)$ $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_3Co$ (R)-37b
$[(R)\text{-}Bp^3PS_2]_3Co$ (R)-37c

Die absolute Konfiguration des bevorzugt gebildeten Diastereomeren läßt sich durch Vergleich seines langwelligen Cottoneffektes mit dem entsprechenden Cottoneffekt bestimmen, der bei anderen Tris-(dithioligand)-komplexen röntgenografisch abgesicherter Struktur beobachtet wurde[137-142]. Dies gilt nicht nur für Kobalt(III)-Komplexe, sondern allgemein für Komplexe mit d^3, d^8 und low spin d^6 Zentralionen[142]. Ein positiver langwelliger Cottoneffekt entspricht einer Λ-Konfiguration, d.h. alle Komplexe $[(R)\text{-}BpPS_2]_3Co$ bevorzugen in unterschiedlichem Ausmaß diese absolute Konfiguration.

In Tab. 21 sind die Cottoneffekte der Kobalt(III)-Komplexe zusammengestellt. Sie weisen bei allen drei Verbindungen das gleiche Vorzeichen auf.

		(R)-37a	(R)-37b	(R)-37c
CE(1)		13300 (+)	13500 (+)	13300 (+)
UV(1)	d-d	13200 (2.55)	13500 (2.60)	13500 (2.43)
CE(2)		18800 (+)	19000 (+)	19000 (+)
UV(2)	d-d	18500 sh	18700 sh	18900 sh
CE(3)		22400 (-)	23100 (-)	22800 (-)
UV(3)	CT	23500 (3.87)	23800 sh	23800 sh
CE(4)		29200 (-)	30100 (-)	30700 (-)
UV(4)	CT	29200 (4.18)	30300 (4.23)	30300 (4.12)
CE(5)		33700 (+)	34100 (+)	34500 (+)
UV(5)	IL	34500 sh	35000 sh	35100 sh
CE(6)		40300 (+)	40500 (+)	40400 (+)
UV(6)	IL	40800 sh	40700 sh	-----

Tab.21: Cottoneffekte CE (Signum) und UV-Extinktionsmaxima (lgε) [cm^{-1}] der Komplexe [(R)-$BpPS_2$]$_3Co^{III}$ 37 in $CHCl_3$
IL = Innerligandübergang

3.5 Rhodium(III)-Komplexe $(BpPS_2)_3Rh$

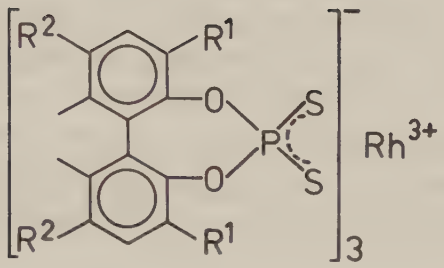
3.5.1 Synthese und Eigenschaften

An Hand der Rhodiumkomplexe $(BpPS_2)_3Rh$ 38 sollte mittels ^{31}P-NMR-Spektroskopie untersucht werden, ob bei der Synthese dieser Verbindungen als Folge sperriger Liganden bestimmte Diastereomere bevorzugt resultieren. Bei den entsprechenden Kobalt(III)-Komplexen war dieses Vorhaben, wie erwähnt, an deren Instabilität gescheitert. Auch hier ist wieder mit der Bildung folgender Diastereomeren zu rechnen:

Δ(R/R/R)	Δ(R/R/S)	Δ(S/S/R)	Δ(S/S/S)
Λ(S/S/S)	Λ(S/S/R)	Λ(R/R/S)	Λ(R/R/R)

Von diesen sind jeweils zwei zueinander enantiomer, so daß man im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum vier Resonanzen beobachten sollte, jede dublettiert durch die $^2J_{Rh-P}$-Kopplung; denn Rhodium besteht zu 100% aus dem Isotop Rh^{103} mit dem Kernspin I = 1/2. Wenn die Synthese diastereoselektiv erfolgt, ist zu erwarten, daß die Intensität der Dubletts vom statistischen Verhältnis 1:3:3:1 abweicht.

Um dies zu überprüfen wurden die Rhodiumkomplexe 38a-f aus $BpPS_2^- NH_4^+$ und $RhCl_3$ in Ethanol als orangebraune Kristallpulver dargestellt. Sie ähneln in ihrem Lösungsverhalten den entsprechenden Kobalt(III)-Komplexen 37, d.h. sie sind gut löslich in apolaren Solventien. Aber auch in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Alkoholen sind sie mäßig löslich und lassen sich aus Isopropanol umkristallisieren. Die Komplexe 38d und 38f, sind merklich schwerer löslich als die übrigen $(BpPS_2)_3Rh$.



38

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$(Bp^1PS_2)_3Rh$
b	Methyl	t-Butyl	$(Bp^2PS_2)_3Rh$
c	i-Propyl	t-Butyl	$(Bp^3PS_2)_3Rh$
d	t-Butyl	Chlor	$(Bp^4PS_2)_3Rh$
e	i-Propyl	Dimethylallyl	$(Bp^5PS_2)_3Rh$
f	Brom	Methyl	$(Bp^6PS_2)_3Rh$

Die beobachteten δ_P-Werte sind in Tab. 22 aufgeführt. Die Resonanzen von Δ(R/R/R) und Λ(R/R/R), bzw. Δ(S/S/S) und Λ(S/S/S), ermittelt an den Komplexen mit optisch reinem Liganden, sind unterstrichen. $^2J_{Rh-P}$ betrug in allen Fällen 14.4 - 14.8 Herz.

Es zeigte sich, daß das Intensitätsverhältnis I der vier Resonanzen deutlich vom statistisch zu erwartenden Verhältnis 1:3:3:1 abweicht. Beispielsweise sollten sich die Intensitäten der Signale von Δ(R/R/R) und Λ(R/R/R) wie 1:1 verhalten, liegen aber tatsächlich zwischen 2:5 und 1:10. Da die Komplexe 37 im Darstellungsmedium Ethanol nur sehr begrenzt löslich sind, kann

diese drastische Abweichung des Intensitätsverhältnisses vom statistisch zu erwartenden Wert nicht allein auf eine unterschiedliche Löslichkeit der Diastereomeren zurückgeführt werden. Dafür spricht insbesondere, daß sich das Intensitätsverhältnis bei wiederholter Umkristallisation einer Probe nicht wesentlich verändert. Man muß daher annehmen, daß die Synthese der Komplexe $(BpPS_2)_3Rh$ 38 diastereoselektiv verläuft.

	δ_P [ppm]				I
38a	101.42	100.88	99.78	97.36	20:20:50:10
38b	101.49	101.29	99.36	99.16	10:10:40:40
38c	102.05	100.83	100.27	98.45	5:50:40: 5
38d*	101.69	101.18	100.57	98.38	20:20:50:10
38e	102.10	99.51			90:10
38f	104.13	103.37	102.76	101.89	10:40:40:10

Tab. 22: δ_P-Werte und Intensitätsverhältnis I der Dubletts von $(BpPS_2)_3Rh$ 38 in $CHCl_3$ (* 1,2-Dibromethan), die Resonanzen von Δ(R/R/R) und Λ(R/R/R) sind unterstrichen

Ungeklärt ist bisher, warum in den ^{31}P-Spektren von 38c stets ein zusätzliches Signal geringer Intensität bei 101.5 ppm auftritt. Hierbei handelt es sich weder um die Resonanz des $BpPS_2^-$-Ions, die bei ca. 120 ppm liegt, noch um eine mit $BpPS_2^-$ NH_4^+ eingeschleppte Verunreinigung, da dieses ^{31}P-NMR-spektroskopisch rein war. Auch kann es sich nicht um einen Rhodiumkomplex handeln, der ja zu einem Dublett Anlaß geben würde. Nach wiederholtem Umkristalli-

sieren ist das zusätzliche Signal verschwunden. Allerdings hat sich dann auch die Zahl der Diastereomeren auf zwei (die mit der höchsten Intensität laut Tab. 22) verringert.

Alle hier beschriebenen Verbindungen 38 sind diamagnetisch und zeigen das typische UV-VIS-Spektrum oktaedrischer Rhodium(III)-Komplexe mit dem $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$-Übergang bei ca. 21000 cm^{-1}. Der zweite d-d-Übergang ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$) wird durch die ersten CT-Banden verdeckt[80,143]. Die UV-Daten der Verbindungen 38a-c sind bei der Auflistung der Cottoneffekte in Kap. 3.5.2 mitaufgeführt, die Absorptionsmaxima von 38d-f zeigt Tab. 23..

	$\tilde{\nu}_1[cm^{-1}]$	$lg\varepsilon_1$	$\tilde{\nu}_2[cm^{-1}]$	$lg\varepsilon_2$	$\tilde{\nu}_3[cm^{-1}]$	$lg\varepsilon_3$
38d	21400	2.55	30400	4.13	42400	4.81
38e	21400	2.43	30100	4.51	41300	4.99
38f	21500	2.57	30800	3.99	41800	4.78

Tab. 23: UV-VIS-Extinktionsmaxima der Komplexe $(BpPS_2)_3Rh$ 38d-f in $CHCl_3$

3.5.2 Optisch aktive Rhodiumkomplexe

Im Sichtbaren Bereich weisen die ORD-Spektren der Rhodiumkomplexe (R)-38 (Abb. 22) keine Ähnlichkeit mit denen der gruppenhomologen Kobalt(III)-Komplexe (R)-37 auf, abgesehen von der Größe der molaren Drehung, die für einen inhärenten Chromophor typisch ist. Während die langwelligste d-d-Bande der Kobalt-(III)-Komplexe bei ca. 13500 cm^{-1} liegt, ist sie hier, wie bereits erwähnt, nach ca. 21000 cm^{-1} verschoben und die zweite d-d-Bande wird von CT-Absorptionen verdeckt.

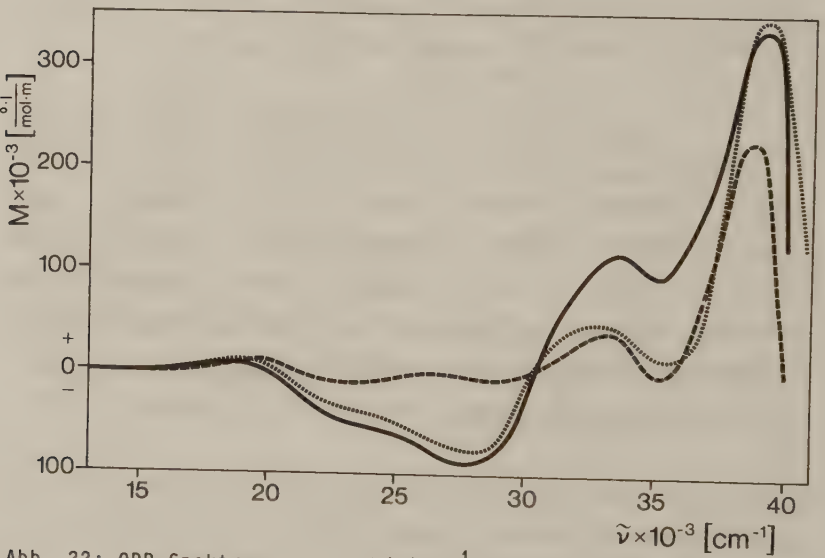


Abb. 22: ORD-Spektren von [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_3$Rh (R)-38a
($CHCl_3$, 20°C) [(R)-Bp^{2}PS$_2$]$_3$Rh (R)-38b
[(R)-Bp^{3}PS$_2$]$_3$Rh (R)-38c

Diese erste d-d-Bande bei 21000 cm^{-1} sollte wie die analoge Absorption bei den Kobalt(III)-Komplexen zur Bestimmung der abso-

luten Konfiguration am Rhodiumion geeignet sein (vgl. Kap.3.4.2 und dort zitierte Literatur). Da dieser Cottoneffekt für alle hier beschriebenen Komplexe $[(R)\text{-}BpPS_2]_3Rh$ (R)-38a-c positiv ist, kann diesen, wie zuvor den Kobalt(III)-Komplexen (R)-37, die Λ-Konfiguration als bevorzugte absolute Konfiguration zugeordnet werden. Die Cottoneffekte mit ihren Vorzeichen und die korrelierten UV-Banden sind in Tab. 24 zusammengefaßt. Auch hier kann man, was die Bevorzugung der Λ-Konfiguration anbetrifft, wie bei den Kobalt(III)-Komplexen von einer graduellen Abnahme in der Reihenfolge

$[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_3Rh$ $[(R)\text{-}Bp^3PS_2]_3Rh$ $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_3Rh$

sprechen, denn die molare Drehung nimmt in dieser Reihe ab.

		(R)-38a	(R)-38b	(R)-38c
CE(1)		20800 (+)	21200 (+)	21100 (+)
UV(1)	d-d	20800 sh	21800 sh	21400 (2.86)
CE(2)		25900 (+)	27100 (+)	25700 (+)
UV(2)	CT	25000 sh	25500 sh	23900 (2.32)
CE(3)		30400 (-)	31500 (-)	30200 (-)
UV(3)	CT	30700 (4.24)	31600 sh	30900 sh
CE(4)		34400 (+)	34200 (+)	34500 (+)
UV(4)	IL	34300 sh	35100 sh	34800 sh
CE(5)		37300 (-)	36900 (-)	37700 (-)
UV(5)	IL	36000 sh	36400 sh	35700 sh

Tab.24: Cottoneffekte CE (Signum) und UV-Absorptionsmaxima ($lg\varepsilon$) [cm^{-1}] der Komplexe $[(R)\text{-}BpPS_2]_3Rh$ 38 in $CHCl_3$
IL = Innerligandübergang

3.5.3 Chromatografische Trennung von Δ- und Λ- (R)-$Bp^2PS_2{}_3Rh$

Nachdem es gelungen war, durch HPLC die Palladiumkomplexe 35a,c in rac- und meso-Form zu trennen, sowie eine Trennung der vier Diastereomeren des $(Bp^1PS_2)_3Co^{III}$ zu erreichen, wurde nunmehr mit dieser Methode auch die Spaltung der Δ- und Λ-Isomeren der Rhodiumkomplexe versucht. Da eine Trennung im analytischen Maßstab beim Komplex $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_3Rh$ (R)-38b am elegantesten gelungen war, bot es sich an, dessen Diastereomere auch im präparativen Maßstab zu trennen. Erste Versuche führten jedoch nur zu einer teilweisen Separierung, da die Isomeren bei Raumtemperatur offenbar merklich racemisierten. Erst als die Auffanggefäße des Probensammlers mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt worden waren, resultierten Fraktionen, deren erneutes Chromatogramm jeweils nur noch einen einzigen Peak zeigte.

Nach Entfernung des Laufmittels bei tiefer Temperatur wurden zwei kristalline Fraktionen I und II im Mengenverhältnis 2:1 erhalten, welches in etwa dem Intensitätsverhältnis der beiden Dubletts im ^{31}P-NMR-Spektrum von (R)-38b entspricht. Die ORD-Spektren dieser Fraktionen wurden in thermostatisierten Küvetten bei -40°C in $CHCl_3$ aufgenommen. Wie Abb. 23 zeigt, hat der für die Konfigurationsbestimmung ausschlaggebende Cottoneffekt bei 21000 cm^{-1} für beide Fraktionen entgegengesetztes Vorzeichen. Die mengenmäßig überwiegende Fraktion I zeigt einen positiven Cottoneffekt und hat damit wahrscheinlich die Λ-Konfiguration, für Fraktion II ergibt sich also die Δ-Konfiguration. Bei Wellenzahlen oberhalb 36000 cm^{-1} verlaufen beide ORD-Kurven gleich, da dieser Bereich nicht mehr durch den RhS_6-Chromophor,

sondern durch den Biarylchromophor bestimmt wird.

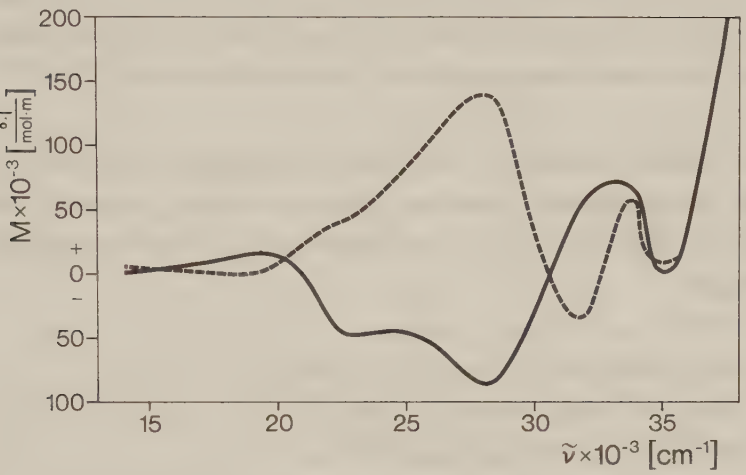


Abb. 23: ORD-Kurven von Λ-[(R)-$Bp^2PS_2]_3Rh$ ——— ($CHCl_3$, -40°C) Δ-[(R)-$Bp^2PS_2]_3Rh$ - - - - - -

Selbstverständlich sind die Kurven auch im sichtbaren Bereich nicht spiegelbildlich zueinander, denn bei den beiden Isomeren handelt sich hier nicht um Enantiomere sondern um Diastereomere. Aber alle drei Cottoneffekte in diesem Bereich weisen entgegengesetztes Vorzeichen auf, wie Tab. 25 zeigt.

CE [cm^{-1}]	Λ	Signum	Δ
21000	+		-
25500	+		-
30100	-		+

Tab. 25: Cottoneffekte CE von Λ- und Δ-[(R)-$Bp^2PS_2]_3Rh$ in $CHCl_3$

Es ist somit offenbar erstmals gelungen, Δ- und Λ-Isomer eines Tris(chelato)rhodium(III)-komplexes präparativ zu trennen und ORD-Kurven beider Stereoisomere aufzunehmen. Bei Kobalt(III)-Komplexen wurde dies bereits des öfteren beschrieben[144,145].

Wie erwähnt racemisiert der Komplex (R)-38b bei Zimmertemperatur relativ schnell. Mechanistisch bieten sich hierfür vier verschiedene Wege[146] an, die ohne Spaltung einer Rh-S-Bindung erfolgen:

a) Verdrillung um eine C_3-Achse,
b) Verdrillung um eine pseudo-C_3-Achse,
d) über eine trapezoide Bipyramide,
e) über eine planare Übergangsstufe.

Diese Routen sind in Abb. 24 illustriert.

Die relative Aktivierungsenergie dieser vier Racemisierungsmöglichkeiten, wie sie KEPERT[146] berechnet hat, zeigt Abb. 25 als Funktion des sogenannten "normalized bite" b. Hierbei ist b der Quotient aus dem Abstand der koordinierenden Atome eines Chelatliganden und dem Abstand Metall - Donoratom, also im vorliegenden Fall der Abstand der Schwefelatome eines Dithiophosphatoliganden des Rhodiumkomplexes dividiert durch die Länge der Rh-S-Bindung.

Setzt man zur Abschätzung von b den bei der Röntgenstrukturanalyse der Nickelkomplexe (R)-29 gefundenen Abstand der Schwefelatome eines Liganden von 3.14 Å ein und weiterhin die Rh-S-Bindungslänge eines röntgenografisch untersuchten Dithiocarbamato-rhodiumkomplexes[147] (2.36 Å), so erhält man einen b-Wert

von 1.33, der gerade am Übergangspunkt von Racemisierungsmechanismus 24a nach 24b liegt. Für entsprechende Kobalt(III)-Komplexe (R)-37 würde sich so mit einer Bindungslänge[148,149] Co-S gleich 2.25 Å ein b von 1.40 und damit eine deutlich höhere Racemisierungsenergie ergeben. Obwohl hierzu im Falle der Komplexe (R)-37 keine experimentellen Befunde erbracht werden konnten, ist anzunehmen, daß diese wesentlich langsamer racemisieren als die Rhodiumkomplexe (R)-38.

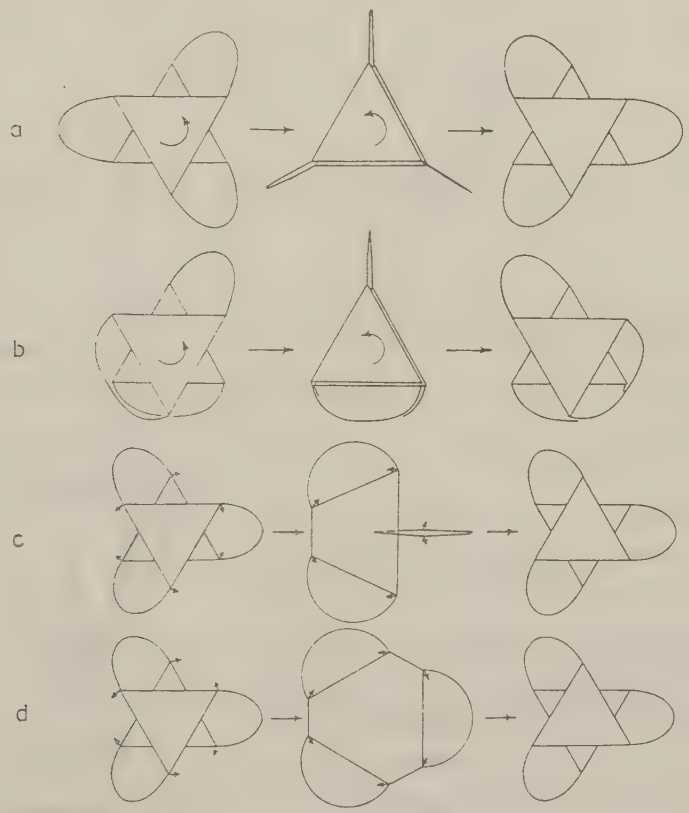


Abb. 24: Racemisierungswege oktaedrischer Komplexe[146]

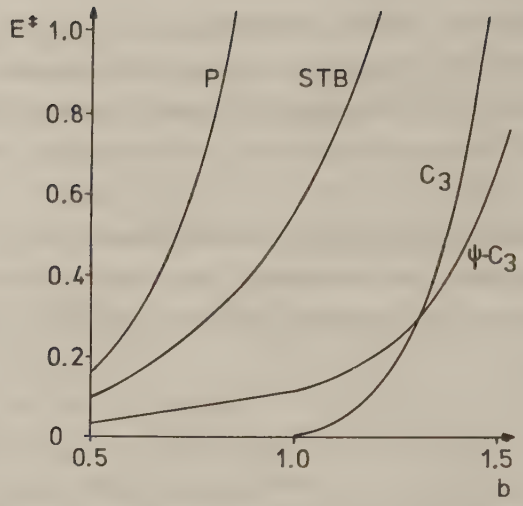


Abb. 25: Relative Aktivierungsenergieen für die Racemisierung gemäß Abb.24a: C_3 / 24b: Ψ-C_3 / 24c: STB / 24d: P[146]

Auf Grund des oben abgeschätzten b-Wertes ist darüberhinaus zu vermuten, daß die Rhodiumkomplexe nicht eine ideale Oktaederstruktur besitzen, sondern daß der Verdrillungswinkel θ der Dreiecksflächen, wie ihn Abb. 26 definiert, kleiner als 30° ist. Wie KEPERT[146] und RASTON[150] gezeigt haben, besteht nämlich ein direkter Zusammenhang zwischen b und θ wie Abb. 27[146] für ca. 90 röntgenografisch untersuchte Komplexe zeigt. Demnach ist für die hier beschriebenen Rhodiumkomplexe ein θ von etwa 25° zu erwarten, während die Kobalt(III)-komplexe rein oktaedrisch wären.

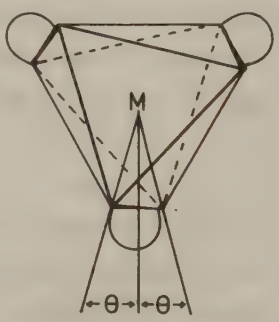


Abb.26: Oktaederstruktur von Tris-chelaten[143]

Daraus ergibt sich weiterhin, daß die sterischen Wechselwirkungen der Liganden untereinander in beiden Metallkomplexklassen unterschiedlich sind, und daß daher die im Falle der Rhodiumkomplexe 38 vermutete Diastereoselektivität bei der Komplexbildung nicht im gleichen Maße bei den entsprechenden Kobalt(III)-Komplexe 37 zu erwarten ist.

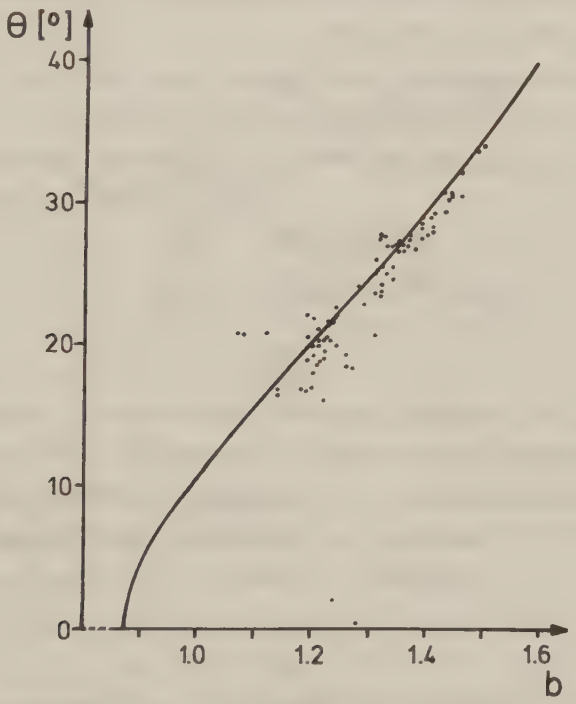
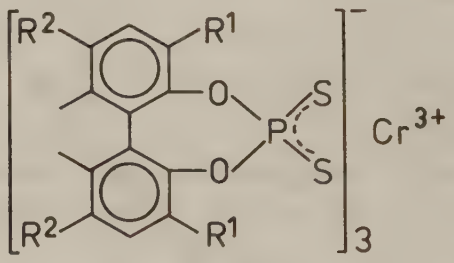


Abb. 27: Verdrillungswinkel θ als Funktion von b, durchgezogene Linie: theoretische Funktion / Punkte: Meßwerte[146]

3.6 Chrom(III)-Komplexe $(BpPS_2)_3Cr$

3.6.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Chromkomplexe 39a-c lassen sich nicht wie die bisher beschriebenen Komplexe nach einer einheitlichen Vorschrift darstellen, sondern für jede Verbindung mußte eine andere Präparationsvariante optimiert werden.



39

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$(Bp^1PS_2)_3Cr$
b	Methyl	t-Butyl	$(Bp^2PS_2)_3Cr$
c	i-Propyl	t-Butyl	$(Bp^3PS_2)_3Cr$

So wurde 39a aus $Bp^1PS_2^-$ NH_4^+ und $CrCl_3$ in siedendem Ethanol dargestellt, 39b analog in Methanol und 39c wurde nach entsprechender Umsetzung in Acetonitril mit Wasser ausgefällt. Die Komplexe entstehen bei der Synthese als violette Kristallpulver, die zur Reinigung aus Isopropanol umkristallisiert werden. Ihr Lösungsverhalten gleicht dem der entsprechenden Rhodiumkom-

plexe, d.h. sie sind in allen organischen Solventien löslich, in apolaren allerdings deutlich besser als in polaren. Die Schmelzpunkte der Komplexe $(BpPS_2)_3Cr$ unterscheiden sich stark voneinander (39a 144°C, 39b 225°-245°C, 39c 279°-281°C) und nur $(Bp^2PS_2)_3Cr$ 39b zeigt das für ein Diastereomerengemisch zu erwartende Schmelzintervall. Das magnetische Moment von 3.88-3.90 B.M. entspricht dem "spin-only"-Wert für d^3-Ionen 3.88 B.M..

Die Zuordnung der Absorptionsbanden im Elektronenspektrum kann, wie bei Tris(dithiophosphinato)chrom(III)-komplexen[151,152], unter Annahme einer O_h-Symmetrie des CrS_6-Chromophors wie folgt vorgenommen werden[153,154]:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_1 &\quad {}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g \\ \bar{\nu}_2 &\quad {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} \\ \bar{\nu}_3 &\quad {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} \\ \bar{\nu}_4 &\quad {}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g} \end{aligned}$$

Die beiden als Schultern auftretenden Banden $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_4$ lassen sich aber auch als Übergänge infolge einer Termaufspaltung durch Symmetrieerniedrigung, statt als spinverbotene Übergänge, interpretieren. Dann ergibt sich die Zuordnung[153,155]:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_1 &\quad {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4E(F) \\ \bar{\nu}_2 &\quad {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4A_1(F) \\ \bar{\nu}_3 &\quad {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4E'(F) \\ \bar{\nu}_4 &\quad {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4A_2'(F) \end{aligned}$$

Unter Annahme von O_h-Symmetrie des CrS_6-Chromophors kann man die Ligandenfeldparameter der Chromkomplexe berechnen[156,157]:

$$B = \frac{10\,Dq\,(\bar{\nu}_3 - \bar{\nu}_2) - (\bar{\nu}_3 - \bar{\nu}_2)^2}{120\,Dq - 15\,(\bar{\nu}_3 - \bar{\nu}_2)} \qquad \Delta\,[cm^{-1}] = 10\,Dq = \bar{\nu}_2$$

Mit den UV-Daten aus Tab. 26 ergeben sich für die Verbindungen 39a-c die in Tab. 27 aufgeführten Werte.

	39a	39b	39c
$\tilde{\nu}_1$	13700 sh	13300 sh	-----
$\tilde{\nu}_2$	14200 (2.63)	14400 (2.64)	14500 (1.96)
$\tilde{\nu}_3$	18500 (2.55)	18600 (2.58)	18800 (1.97)
$\tilde{\nu}_4$	19100 sh	19100 sh	-----

Tab. 26: Extinktionsmaxima [cm^{-1}] (lgε) der Komplexe $(BpPS_2)_3Cr$ 39 in $CHCl_3$

Bandenlage und Ligandenfeldparameter gleichen denen anderer Dithiochelat-Chrom(III)-Komplexe[79,134,151,152,155,158]. Lediglich die β_{35}-Werte sind sehr niedrig, verglichen z.B. mit β_{35} = 0.45[79,155] für $(EtO)_2{}_3Cr^{III}$. Dies spricht für eine noch kovalentere S-Cr-Bindung in den vorliegenden Komplexen.

	39a	39b	39c
10 Dq [cm^{-1}]	14200	14400	14500
B [cm^{-1}]	341	353	363
β^*_{35}	0.37	0.38	0.39

Tab. 27: Ligandenfeldparameter der Komplexe $(BpPS_2)_3Cr$ 39 (* mit B_0 = 918 cm^{-1})

3.6.2 ORD-Spektren - Mutarotation

Die absolute Konfiguration des Zentralatoms ist bei Chromkomplexen optisch labil[159] und man beobachtet bei ORD-Messungen Mutarotation, d.h. der Drehwert frisch gelöster Proben ändert sich fortlaufend um erst nach einer gewissen Zeit konstant zu bleiben. Es hat sich dann ein Gleichgewicht zwischen Δ- und Λ-Form eingestellt, das von der Gleichgewichtslage frisch bereiteter Lösungen, die wahrscheinlich der im Feststoff entspricht, abweicht.

Während dieser Prozeß beim Tris-[O,O'-di-(-)-menthyldithiophosphato]chrom(III) ungefähr sechs Stunden bis zur Gleichgewichtseinstellung benötigt[23], dauert er bei den Komplexen (R)-39b [(R)-$Bp^2PS_2]_3Cr$ und (R)-39c [(R)-$Bp^3PS_2]_3Cr$ etwa sechs Tage und (R)-39a [(R)-$Bp^1PS_2]_3Cr$ braucht sogar vierzehn Tage bis zur vollständigen Äquilibrierung. Die ORD-Kurven lassen sich also ohne Schwierigkeiten aufzeichnen, vor allem, da das Ausmaß der Mutarotation bei allen Komplexen nur gering ist, wie die Abb. 28 a-c zeigen.

Alle Komplexe weisen am langwelligen Ende des Meßbereiches einen positiven Cottoneffekt auf, der trotz der Unsicherheiten bei der Zuordnung der d-d-Banden[153-155,158,159] zur Bestimmung der Konfiguration herangezogen werden kann[142]. Damit ergibt sich auch für diese Komplexe, wie schon für die Kobalt(III)- und Rhodiumkomplexe, (R)-37 bzw. (R)-38, die Λ-Konfiguration als bevorzugte absolute Konfiguration.

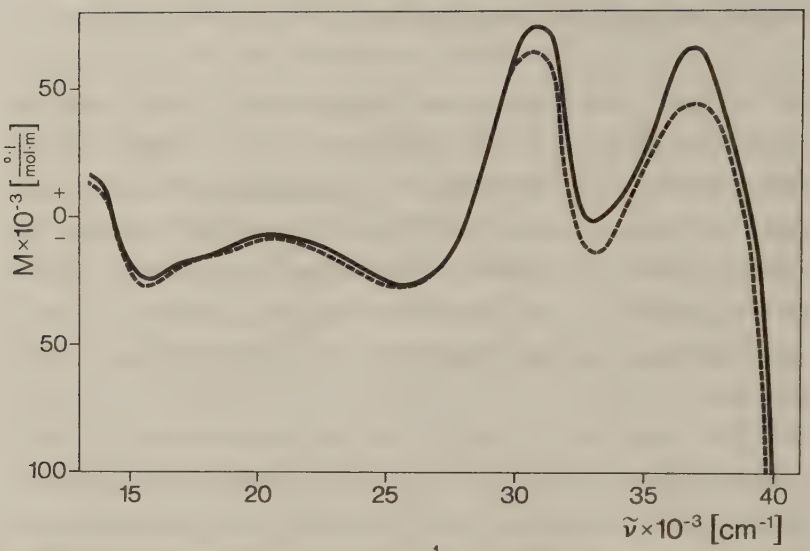


Abb. 28a: ORD-Spektrum von [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_3$Cr (R)-39a frisch ——
(CHCl$_3$, 20°C) nach 14 d ---

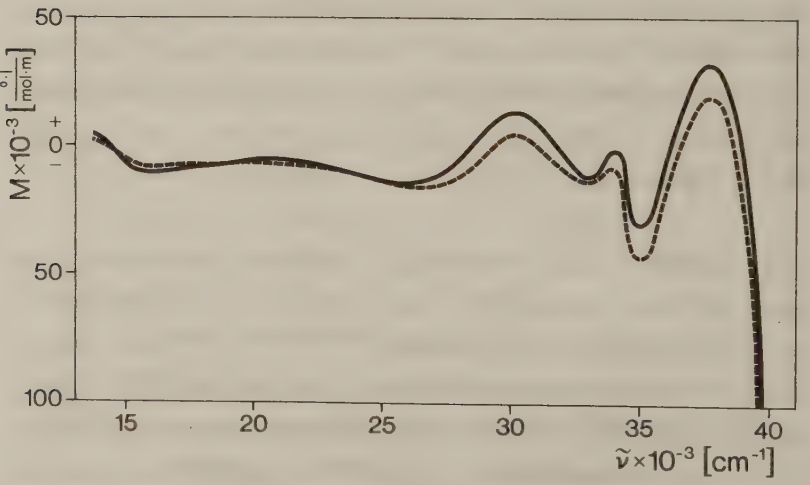


Abb. 28b: ORD-Spektrum von [(R)-Bp^{2}PS$_2$]$_3$Cr. (R)-39b frisch ——
(CHCl$_3$, 20°C) nach 14 d ---

Während die Mutarotation von (R)-39a [(R)-$Bp^1PS_2]_3Cr$ nur gering ausfällt (Abb.28a), zeigt sich im Falle [(R)-$Bp^2PS_2]_3Cr$ (R)-39b eine deutliche Abschwächung des ersten Cottoneffektes bei längerem Stehen. Das Gleichgewicht wird hier also zugunsten der Δ-Konfiguration verschoben, wobei aber die Λ-Konfiguration weiterhin bevorzugt bleibt (Abb. 28b). Bei (R)-39c [(R)-$Bp^3PS_2]_3Cr$ wird dieser Cottoneffekt erst nach längerer Zeit deutlich sichtbar (Abb. 28c); offenbar entstehen hier bei der Synthese beide Diastereomere in vergleichbarer Menge und erst in Lösung wird die Λ-Konfiguration bevorzugt gebildet. Verglichen mit (R)-39b verläuft die Mutarotation also entgegengesetzt.

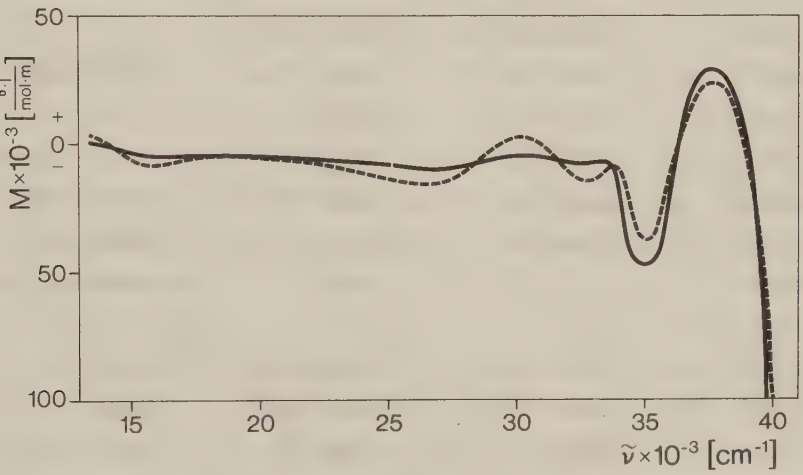


Abb. 28c: ORD-Spektrum von [(R)-$Bp^3PS_2]_3Cr$ (R)-39c frisch ——
($CHCl_3$, 20°C) nach 14 d ----

Die Cottoneffekte der Chromkomplexe sind in Tab. 28 zusammengestellt. Durch die oft weitgehende Überlagerung der Banden tritt hier sowohl der Fall auf, daß für eine beobachtete UV-Absorp-

tion kein Cottoneffekt gemessen wird, als auch der Fall, daß ein deutlicher Cottoneffekt mit keiner UV-Bande korreliert werden kann, da diese sich wahrscheinlich als schwache Schulter der Beobachtung entzieht. Dieses "Fehlen" von Cottoneffekten durch Überlagerung eines starken Skeletteffektes ist einer der wesentlichen Nachteile der ORD-Messung gegenüber der Bestimmung des Circular Dichroismus CD[160-162].

		(R)-39a	(R)-39b	(R)-39c
CE(1)		14400 (+)	14700 (+)	14600 (+)
UV(1)	d-d	14200 (2.63)	14400 (2.64)	14500 (1.96)
CE(2)		18000 (+)	18500 (+)	-----
UV(2)	d-d	18500 (2.55)	18600 (2.58)	18800 (1.97)
CE(3)		19300 (-)	19300 (-)	-----
UV(3)	d-d	19100 sh	19100 sh	-----
CE(4)		32000 (+)	32100 (+)	31900 (+)
UV(4)	CT	32400 sh	32500 sh	32300 sh
CE(5)		-----	34400 (+)	34200 (+)
UV(5)	IL	-----	-----	-----
CE(6)		35100 (-)	36000 (-)	36200 (-)
UV(6)	IL	35000 (4.47)	35500 (4.39)	36000 sh
CE(7)		40500 (+)	40500 (+)	40900 (+)
UV(7)	IL	41000 (4.59)	41000 (4.56)	41300 (4.48)

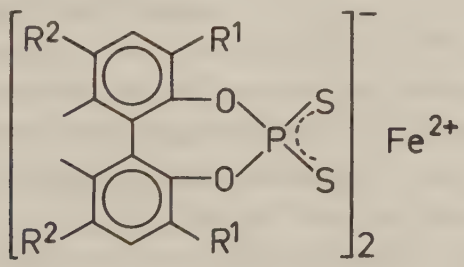
Tab.28: Cottoneffekte CE (Signum) und UV-Extinktionsmaxima ($lg\epsilon$) [cm^{-1}] der Komplexe [(R)-$BpPS_2$]$_3$Cr 39 in $CHCl_3$
IL = Innerligandübergang

3.7 Eisenkomplexe $(BpPS_2)_2Fe^{II}$ und $(BpPS_2)_3Fe^{III}$

Im Kap. 3.4.1 wurde gezeigt, daß, im Gegensatz zu anderen Bis-(dithiophosphato)kobalt(II)-Komplexen, die hier beschriebenen $(BpPS_2)_2Co$ 36 erstaunlich beständig gegen Oxidation durch Luftsauerstoff zu den entsprechenden Kobalt(III)-Komplexen sind. Es sollte nun überprüft werden, ob eine solche Stabilisierung auch im Falle der Eisen(II)-Komplexe erfolgt.

Eisen(II)-Komplexe mit Dithiophosphato-und Dithiophosphinato-Liganden werden nämlich ebenfalls sehr leicht durch Luftsauerstoff zu Eisen(III)-Verbindungen oxidiert. Sie müssen daher in einer Inertgasatmosphäre synthetisiert und aufbewahrt werden[128].

Die neuen Eisen(II)-Komplexe 40a,b wurden aus Lösungen der Ammoniumsalze $BpPS_2^- NH_4^+$ in Aceton und einer Lösung von "Mohrschem Salz" $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ in entgastem Wasser unter Argon hergestellt.



40

a	R^1 = t-Butyl	R^2 = Methyl	$(Bp^1PS_2)_2Fe$
b	R^1 = i-Propyl	R^2 = t-Butyl	$(Bp^3PS_2)_2Fe$

Die Eisen(II)-Komplexe fallen hierbei als hellbeige Pulver aus. Während 40a in trocknem Zustand mehrere Tage an Luft unverändert haltbar ist, zeigt 40b schon nach kurzer Zeit oberflächliche Grünfärbung. Unter Inertgas sind die Feststoffe hingegen unbegrenzt lagerfähig. Die Löslichkeit der Eisen(II)-Komplexe entspricht der analoger Kobalt(II)-Komplexe, d.h. sie sind in apolaren Solventien gut löslich. In Lösung sind beide Verbindungen extrem luftempfindlich; 40a konnte unter Argon unzersetzt in Lösung gebracht werden, so daß hier die Aufnahme eines UV-Spektrums möglich war. Bei Lösungsversuchen mit 40b zeigten die Lösungen sofort die typische dunkelgrüne Färbung des Eisen-(III)-Komplexes (s. unten).

Die hellbeige Lösung von 40a in Chloroform wies im UV-VIS-Spektrum folgende Absorptionsmaxima auf:

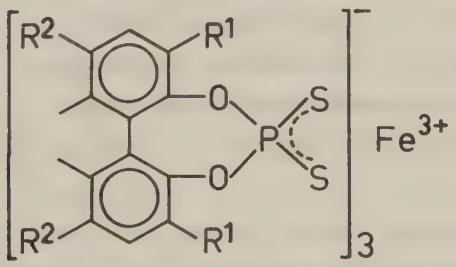
23300 cm^{-1}	sh ($lg\varepsilon \approx 1$)
29600 cm^{-1}	$lg\varepsilon = 2.9$
32300 cm^{-1}	sh
40800 cm^{-1}	$lg\varepsilon = 4.9$

Zum Vergleich liegen nur Remissionspektren von Dithiophosphinatokomplexen vor[128], die Maxima bei 23000 cm^{-1} und 30000 cm^{-1} zeigen. Eine im nahen IR liegende, für tetraedrische Eisen(II)-komplexe typische[128,153] Absorption bei ca. 5000 cm^{-1}, die dem Übergang $^5E \rightarrow {}^5T_2$ entspricht, konnte mit dem hier benutzten Spektrometer nicht beobachtet werden.

Beide Komplexe schmelzen unter Zersetzung, 40a bei 135°C und 40b bei 155°C. Der Komplex von $Bp^2P(S)SH$ erwies sich als zu zersetzlich, sodaß er nicht in Substanz isoliert werden konnte.

Das magnetische Momente von 40a,b wurde übereinstimmend zu 4.7 B.M. ermittelt. Dieser Wert ist deutlich kleiner als bisher berichtete Werte[128,163,164] für tetraedrische Eisen(II)-Komplexe von 5.1 bis 5.4 B.M., aber nur wenig geringer als der, unter Berücksichtigung von Bahnbeiträgen berechnete, theoretische Wert[165] von 4.9 B.M..

Um sicherzustellen, daß es sich bei den beobachteten Oxidationsprodukten der Eisen(II)-Komplexe um Eisen(III)-Komplexe handelte, wurden diese aus wäßriger $FeCl_3$-Lösung und methanolischer Lösung der $BpPS_2^-$ NH_4^+ analog den obigen Eisen(II)-Verbindungen dargestellt. Im Gegensatz zu den fast farblosen Komplexen 40a,b fallen 41a,b als dunkelgraue Kristallpulver aus, die bei größeren Kristalliten einen deutlichen Grünschimmer zeigen.



41

a	R^1 = t-Butyl	R^2 = Methyl	$(Bp^1PS_2)_3Fe$
b	R^1 = i-Propyl	R^2 = t-Butyl	$(Bp^3PS_2)_3Fe$

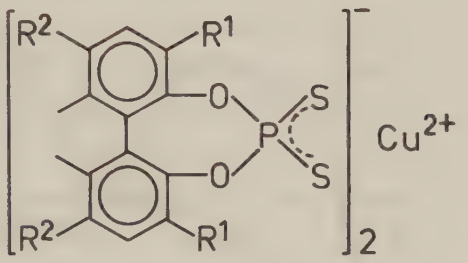
Die magnetischen Momente der Eisen(III)-Komplexe 41a,b wurden zu 5.3 und 5.4 B.M. ermittelt. Damit sind sie deutlich geringer, als die bisher berichteten Werte von ca. 5.9 B.M. bei anderen Dithiophosphinato- und Dithiophosphato-Eisen(III)-Kom-

plexen[128]. Wahrscheinlich stehen diese Verbindungen bezüglich der Ligandenfeldstärke näher am Punkt der Termüberschneidung zwischen $^6A_{1g}$ und $^2T_{2g}$ Grundterm (low-spin ⇌ high-spin), so daß der Dublettzustand schon bei Raumtemperatur im merklichen Gleichgewicht mit dem Sextettgrundterm steht, wie dies schon für viele andere Tris(dithiochelato)eisen(III)-Komplexe beschrieben wurde[166-171]. Dieses Verhalten wird z.B. auch bei Dithiocarbamaten, Alkylxanthaten und Alkylthioxanthaten beobachtet, so daß für den $Fe^{III}S_6$-Chromophor alle effektiven magnetischen Momente zwischen 5.9 (high spin) und 2.3 (low spin) realisierbar sind[168-171].

Die Komplexe $(BpPS_2)_3Fe$ sind in apolaren Solventien wie Toluol, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Ether gut löslich, dagegen praktisch unlöslich in polaren Lösungsmitteln. Ihre Lösungen sind schon bei geringer Konzentration tief dunkelgrün gefärbt und zeigen das gleiche UV-VIS-Spektrum wie Lösungen der Eisen-(II)-Komplexe, die mit Luftsauerstoff in Kontakt gekommen sind.

Die intensive dunkelgrüne Färbung ist auf zwei Charge-Transfer-Übergänge bei 16400 cm^{-1} und 19400 cm^{-1} zurückzuführen. Bei einem high-spin d^5-Ion im oktaedrischen Ligandenfeld sind die d-d-Übergänge sowohl paritäts- als auch spinverboten und demnach äußerst schwach[98]. Deshalb werden sie bei diesen Komplexen durch die CT-Banden vollständig verdeckt und sind nicht zu beobachten. Die UV-VIS-Extinktionsmaxima sind in Tab. 29 zusammengefaßt.

gen die Absorptionen oberhalb 20000 cm^{-1} in beiden Verbindungen ähnlich sind.



42

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$(Bp^1PS_2)_2Cu$
b	Methyl	t-Butyl	$(Bp^2PS_2)_2Cu$
c	i-Propyl	t-Butyl	$(Bp^3PS_2)_2Cu$
d	t-Butyl	Chlor	$(Bp^4PS_2)_2Cu$
e	i-Propyl	Dimethylallyl	$(Bp^5PS_2)_2Cu$
f	Brom	Methyl	$(Bp^6PS_2)_2Cu$

Zum Vergleich sind die Lösungsspektren von 42a,b in $CHCl_3$ in Tab. 30 aufgeführt. Diese stimmen im Gegensatz zu den Remissionsspektren für alle Verbindungen 42 nahezu überein. Wie bei den ebenfalls quadratisch-planaren Nickelkomplexen ist trotz einer Vielzahl von Vorschlägen[180,181] die eindeutige Zuordnung der Absorptionsbanden kontrovers, so daß hier lediglich Absorptionsmaxima und $lg\varepsilon$-Werte angegeben werden.

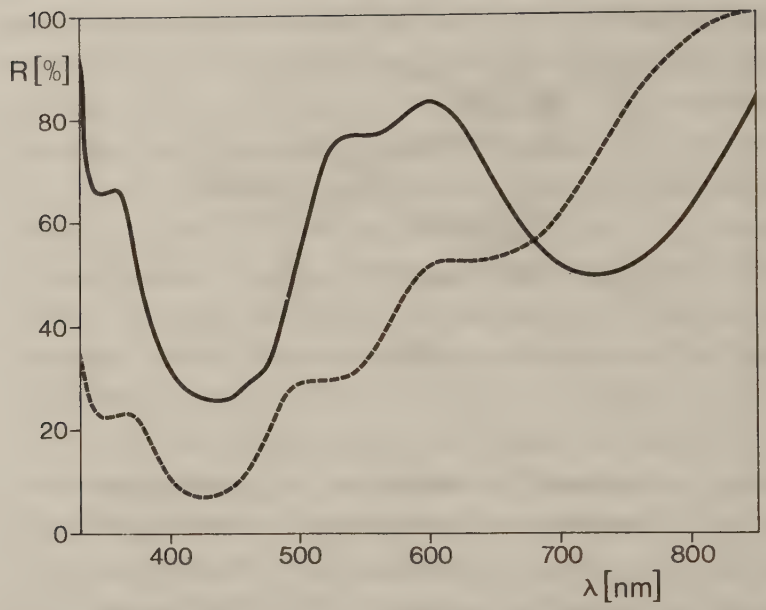


Abb. 29: Remissionsspektren von $(Bp^1PS_2)_2Cu$ 42a ——— und $(Bp^2PS_2)_2Cu$ 42b - - - - - -

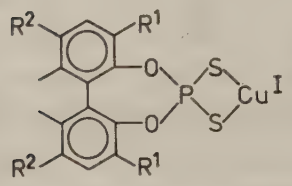
	$(Bp^1PS_2)_2Cu$	$(Bp^2PS_2)_2Cu$
$\tilde{\nu}_1$	14800 (2.82)	14800 (2.80)
$\tilde{\nu}_2$	18400 sh	18500 sh
$\tilde{\nu}_3$	23600 (4.21)	23700 (4.10)
$\tilde{\nu}_4$	29500 sh	29600 (3.23)
$\tilde{\nu}_5$	35100 sh	35400 sh
$\tilde{\nu}_6$	36200 sh	36100 sh
$\tilde{\nu}_7$	43100 (4.84)	43100 (4.83)

Tab.30: UV-VIS-Extinktionsmaxima [cm^{-1}](lgε) von 42a,b in $CHCl_3$

Kristallisiert man die bei der Synthese primär anfallenden grünen (42a,e,f) bzw. braunen (42b,c,d) Pulver aus Dioxan um, so erhält man in allen Fällen dunkelbraune Kristalle. Möglicherweise ist der zunächst beobachtete Farbunterschied auf eine unterschiedliche Koordinationszahl des Kupfers zurückzuführen. Denn die braunen Lösungen der Komplexe, in denen diese monomer (wie osmometrische Messungen in Toluol ergaben), also mit der Koordinationszahl vier, vorliegen, zeigen ein den Remissionsspektren der braunen Feststoffe ähnliches UV-VIS-Spektrum (vgl. Tab. 30 und Abb. 29). Bei olivfarbenen Dithiocarbamatokomplexen (deren Farbe also der der grünen Feststoffe gleicht) wurde hingegen röntgenografisch gezeigt[176-179], daß hier die Koordinationszahl im Kristall fünf ist. Ein Schwefelatom eines zweiten Komplexmoleküls koordiniert nämlich oberhalb der CuS_4-Ebene, so daß eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie resultiert.

Für alle Komplexe 42 wurde μ_{eff} zu ca. 1.8 B.M. gefunden, das somit im Erwartungsbereich für planar-quadratische Kupfer(II)-Komplexe von 1.7 - 2.2 B.M. liegt[98]. Sie sind gut löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen und Aromaten, deutlich schlechter löslich in Ether und Ligroin und beinahe unlöslich in polaren Solventien wie z.B. Alkoholen und Eisessig. Frisch bereitete Lösungen von 42a-c zeigen im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum keine Resonanz. Nach mehrtägigem Stehen beobachtet man jedoch die Signale der Disulfane $(BpP(S)S)_2$ und drei weitere Resonanzen, die den entsprechenden Kupfer(I)-Komplexen zuzuordnen sind.

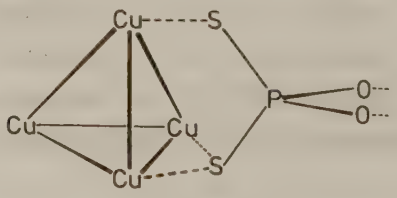
Um dies zu erhärten wurden die Kupfer(I)-Komplexe 43a-c aus Kupfer(I)chlorid und $BpPS_2^-\ NH_4^+$ in Dioxan dargestellt und ihre $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren aufgenommen. Hierbei zeigten sich nach Lage und Intensitätsverhältnis die gleichen Signale, wie in den Spektren älterer Lösungen der Komplexe $(BpPS_2)_2Cu$ 42.



43

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	Bp^1PS_2Cu
b	Methyl	t-Butyl	Bp^2PS_2Cu
c	i-Propyl	t-Butyl	Bp^3PS_2Cu

Osmometrischen Messungen an gesättigten Lösungen in Toluol (ca. 10^{-1} molal) zufolge, liegen die Komplexe 43 tetramer als $(BpPS_2Cu)_4$ vor, wie dies bereits bei mehreren Dithiophosphato- und Dithiophosphinato-Komplexen im Arbeitskreis W.KUCHEN gefunden wurde(182). Ein solches Tetrameres ist im Falle des O,O'-Diisopropyldithiophosphato-kupfer(I) 44 röntgenografisch als tetraedrischer Cu_4-Cluster charakterisiert worden, der von vier Chelatliganden derart umgeben ist, daß je ein S-Atom an 2 Cu-Atome und das zweite S-Atom des Chelatliganden an ein drittes Cu-Atom koordiniert(183).



44

37 der Fall war (Kap. 3.4.1). Zwar zeigen die Komplexe mit Liganden, bei denen R^1 = t-Butyl ist, die größte Stabilität, aber diejenigen mit i-Propylgruppen sind am schnellsten zerfallen, während die Komplexe 42b,f mit R^1 = Methyl bzw. Brom eine Mittelstellung einnehmen.

Trotzdem ist die Stabilität aller Kupfer(II)-Komplexe bemerkenswert hoch. Bei Kontrollexperimenten mit substituierten Diphenyldithiophosphorsäuren konnte in keinem Fall ein Kupfer-(II)-Komplex in Substanz isoliert werden. Dagegen war der Komplex von O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäure relativ stabil und ließ sich als Feststoff gewinnen. Er zerfiel aber in Lösung binnen einiger Tage. In der Literatur werden für Dialkyldithiophosphatokomplexe in aprotischen Lösungsmitteln Halbwertszeiten des Zerfalls von ungefähr zwei Stunden berichtet[186].

Zusammenfassend kann man sagen, daß das bei Kupferdithiophosphatokomplexen vorliegende Gleichgewicht[174]:

$$2\ (RO_2PS_2)_2Cu^{II} \rightleftarrows 2\ RO_2PS_2Cu^{I} + (RO_2P(S)S)_2$$

(z.B. ist für R = Methyl: K = 2.25 in $CHCl_3$[174])

im Falle der voluminösen Liganden $Bp^1P(S)SH$ und $Bp^4P(S)SH$ gemäß

$$2\ (BpPS_2)_2Cu^{II} \rightleftarrows 2\ BpPS_2Cu^{I} + (BpP(S)S)_2$$

auf die Seite der Kupfer(II)-komplexe verschoben ist.

3.8.2 EPR-Spektren

EPR-Spektren (Elektronen-Paramagnetische-Resonanz) von Dithiophosphato-Kupfer(II)-Komplexen sind bereits eingehend untersucht worden[186-196], systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit der EPR-Parameter von der Art der Liganden wurden jedoch nur selten durchgeführt[180,192]. Wegen der Ähnlichkeit der Liganden $BpPS_2^-$ bietet sich eine solche Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit an.

Allein die Tatsache, daß sich EPR-Spektren der Verbindungen aufnehmen lassen, ist ein Zeichen für die planar-quadratische Koordination des Kupfers in den Komplexen 42. Tetraedrische Kupfer(II)-Komplexe haben nämlich einen dreifach bahnentarteten Grundzustand $^2T_2$, der zu einer schnellen Spin-Gitter-Relaxation des Elektronenspins und damit zu großen Linienbreiten im EPR-Spektrum führt. Übergang zu planar-quadratischer Koordinationsgeometrie ergibt eine teilweise Aufhebung der Entartung und damit längere Spin-Gitter-Relaxationszeiten und schmalere Linien im EPR-Spektrum[197].

Die EPR-Spektren der Verbindungen $(BpPS_2)_2Cu$ 42a-f sind bei Raumtemperatur typisch für Bis(dithiophosphato)kupfer(II)-Komplexe[186-196]. Abb. 31 zeigt als Beispiel das Spektrum von 42a $(Bp^1PS_2)_2Cu$. Man beobachtet vier Komponenten einer Hyperfein-Struktur durch die Kopplung des Spins des freien Elektrons mit den magnetischen Momenten der Kupferisotopen Cu^{63} und Cu^{65}, die beide den Kernspin I = 3/2 haben. Intensität und Linienbreite sind eine Funktion der Quantenzahl m_I, wie theoretisch ableit-

bar ist[198]. Jede Komponente ist durch die Kopplung mit den zwei äquivalenten Phosphoratomen triplettiert. Allerdings erscheint diese zusätzliche Aufspaltung nur bei den Komponenten entsprechend m_I = -3/2 und m_I = -1/2 deutlich aufgelöst. Sie ist ein Beweis für den hohen kovalenten Bindungscharakter dieser Kupferkomplexe, denn sie zeigt, daß Spindichte bis zum Phosphor delokalisiert ist. IORDANOV und SHOPOV[192a] bestimmten aus Messungen an mit Kupferionen dotierten Nickeldithiophosphatokomplex-Einkristallen folgende Verteilung der Spindichte: Cu 56% / S 22% / P 0.2%

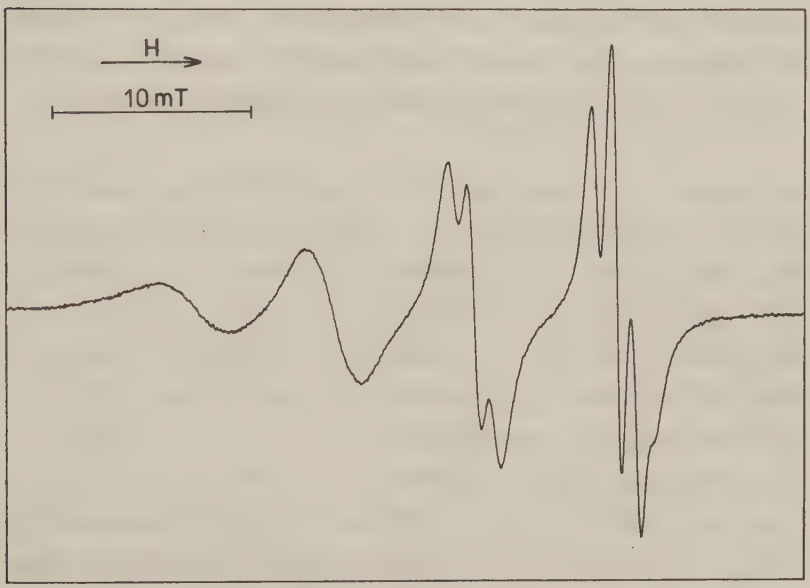


Abb. 31: EPR-Spektrum von $(Bp^1PS_2)_2Cu$ 42a in Toluol bei Raumtemperatur, ν = 9.496 GHz

Dies führt zu einem starken Fermi-Kontakt[184,197], der eine Beobachtung des ^{31}P-Kerns im NMR bisher unmöglich machte. Man

kann das EPR-Spektrum dieser Verbindungen mit einem isotropen Spin-Hamilton-Operator folgender Form beschreiben[192c]:

$$H = g_0 \beta H S + A S I + A_P31 S I'$$

wobei A = Kopplung mit Kernspin Kupfer, A_P31 = Kopplung mit Kernspin Phosphor, β das Bohrsche Magneton, H die Stärke des externen Magnetfeldes, S das Elektronenspinmoment, I das Kernspinmoment der Kupferisotope $Cu^{63,65}$ und I' das Kernmoment der Phosphoratome ist.

Die Werte für die Kopplungskonstanten sowie die g_0-Werte der Komplexe sind in Tab. 32 zusammengestellt. Eine systematische Variation der Kopplungskonstanten oder des g-Faktors in Abhängigkeit von der Natur des Liganden ist nicht zu beobachten.

		g_0	A [mT]	A_P31 [mT]
42a	$(Bp^1PS_2)_2Cu$	2.04640	7.16	1.16
42b	$(Bp^2PS_2)_2Cu$	2.04681	7.17	1.06
42c	$(Bp^3PS_2)_2Cu$	2.04606	7.18	1.12
42d	$(Bp^4PS_2)_2Cu$	2.04663	7.14	1.13
42e	$(Bp^5PS_2)_2Cu$	2.04597	7.17	1.11
42f	$(Bp^6PS_2)_2Cu$	2.04623	7.16	1.07

Tab. 32: EPR-Parameter der Kupfer(II)-Komplexe $(BpPS_2)_2Cu$ 42a-f in Toluol bei Raumtemperatur

Das Signal bei höchstem Feld für m_I = -3/2 zeigt eine weitergehende Aufspaltung, hervorgerufen durch einen geringen Unterschied im magnetischen Moment der beiden Kupferisotope[192c],

wobei das Intensitätsverhältnis dieser beiden Linien proportional dem Konzentrationsverhältnis der beiden Isotope ist, nämlich 69:31[199].

Ein Unterschied zwischen den Spektren der racemischen Komplexe $[(RS)\text{-}BpPS_2]_2Cu$ und denen der optisch reinen Verbindungen $[(R)\text{-}BpPS_2]_2Cu$ konnte nicht festgestellt werden. Eigentlich sollte bei den racemischen Kupfer(II)-Komplexen, wie bei den ebenfalls quadratisch-planaren Nickel(II)-Komplexen, ein Gemisch aus meso- und rac-Form vorliegen (vgl. Kap. 3.2.1), das im EPR-Spektrum zur Überlagerung zweier Spektren führen könnte. Die EPR-Parameter von meso- und rac-Form unterscheiden sich aber offenbar so wenig, daß keine Separation auftritt.

Zur genaueren Untersuchung dieses Sachverhaltes, wurden die Tieftemperaturspektren der Verbindungen 42 in Toluolglas bei 85 K aufgenommen. Wiederum ergab sich ein für Dithiophosphatokomplexe typisches Spektrum, wie Abb.32 am Beispiel von 42a zeigt. Das sehr komplexe Spektrum resultiert aus der Überlagerung zweier Hyperfein-Strukturen um $g_{\|}$ und $g_{\perp}$. Bei axial-symmetrischen Molekülen, wie den planar-quadratischen Kupferkomplexen, findet nämlich bei fixierter Orientierung eine Aufspaltung des g-Parameters in $g_{\perp} = g_{zz}$ und $g_{\|} = g_{xx} = g_{yy}$ statt. Der Spin-Hamilton-Operator für ein solches System lautet[192c]:

$$H = g_{\perp}\beta H_z S_z + g_{\|}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A I_z S_z + B(I_x S_x + I_y S_y) + A_p 31(I'_x S_x + I'_y S_y + I'_z S_z)$$

Man beobachtet hier zwei Kopplungskonstanten A und B mit dem Kernspin des Kupfers für die beiden g-Komponenten $g_{\perp}$ und $g_{\|}$ (in Abb. 32 jeweils durch * gekennzeichnet).

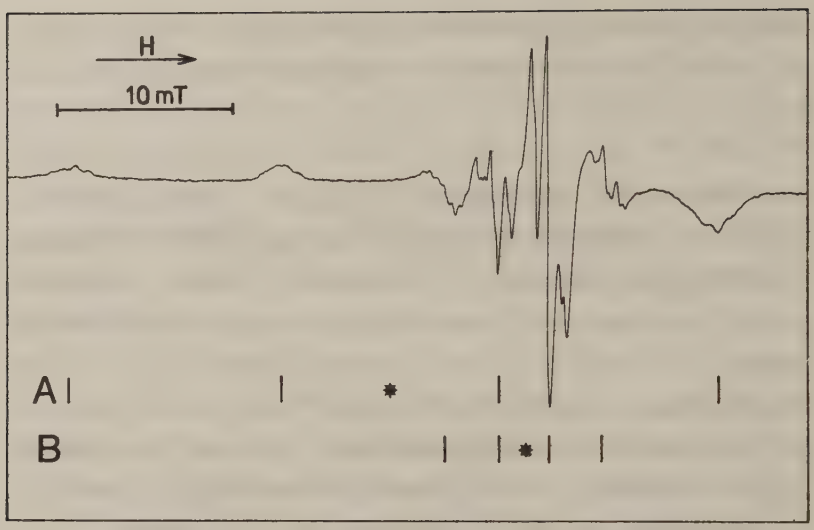


Abb.32: EPR-Spektrum des Komplexes $(Bp^1PS_2)_2Cu$ 42a in Toluolglas bei 85 K, $\bar{\nu}$ = 9.499 GHz; A: * = $g_\perp$, B: * = $g_\parallel$

Die Kopplungskonstante A_p31 läßt sich nur für den $g_\parallel$-Teil des Spektrums bestimmen. Die experimentellen Werte für $g_\perp$, $g_\parallel$, A, B und A_p31 sind in Tab. 33 aufgeführt. Die Genauigkeit der angegebenen Werte beträgt für g: 0.00005 und für die Kopplungskonstanten 0.05 mT.

Listet man die Komplexe nach steigendem g-Wert auf, so erhält man für $g_\perp$: 42a 42d 42c 42b 42e 42f
und für $g_\parallel$: 42a 42d 42b 42c 42e 42f
Das entspricht, wenn man 42b vernachlässigt, der schon mehrmals gefundenen Reihe: R^1 = t-Butyl i-Propyl Brom

Vielleicht fällt 42b aus folgendem Grund heraus: Die Kopplungskonstante A_p31 ist hier signifikant höher als bei den anderen

Komplexen. Diese stärkere Delokalisierung der Spindichte könnte durch eine festere und damit kürzere Cu-S-Bindung bedingt sein. Diese kürzere Bindung sollte zu einer intensiveren sterischen Wechselwirkung der Liganden führen, durch die eine größere Raumerfüllung vorgetäuscht wird.

	$g_{=}$	$g_{\|}$	A [mT]	B [mT]	A_p31 [mT]
42a	2.08756	2.02493	16.61	4.03	1.12
42b	2.09023	2.02558	16.71	4.08	1.21
42c	2.08973	2.02587	16.35	4.06	1.12
42d	2.08852	2.02551	16.37	4.09	1.11
42e	2.09122	2.02590	16.40	4.10	1.14
42f	2.09156	2.02660	16.62	4.06	1.12

Tab. 33: EPR-Parameter der Komplexe $(BpPS_2)_2Cu$ 42 in Toluolglas bei 85 K

Auch bei den Tieftemperaturspektren ist kein Unterschied zwischen optisch aktiven und racemischen Verbindungen zu bemerken. Wenn man bedenkt, wie gering der Einfluß der Substituenten im Biphenylsystem der Liganden auf die EPR-Parameter ist, überrascht dies nicht. Eine unterschiedliche Konformation führt nämlich vermutlich zu einem noch geringeren Effekt.

3.8.3 Optisch aktive Kupfer(II)-Komplexe

Präparation und chemische Eigenschaften der Komplexe (R)-42a-c unterscheidem sich nicht von denen der racemischen Analoga $[(RS)\text{-}BpPS_2]_2Cu$. Wie im Falle der Nickelkomplexe (R)-29 stimmen auch hier die ORD-Spektren (Abb. 33) weitgehend überein. Es sei daran erinnert, daß dies bei den entsprechenden Palladium- und Kobalt(II)-Komplexe, (R)-35 bzw. (R)-36, nicht der Fall war (vgl. Kap. 3.2.2 und 3.3.2 sowie 3.4.2).

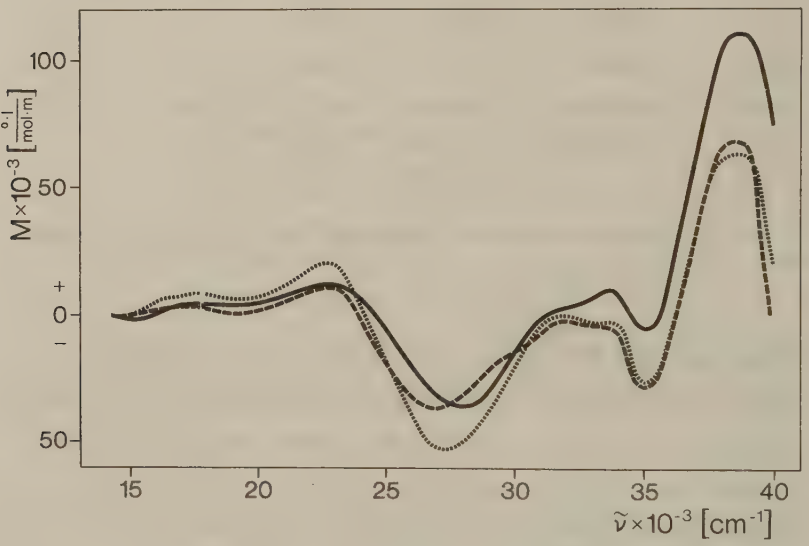


Abb. 33: ORD-Spektren von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Cu$ (CHCl$_3$, 20°C)
$[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Cu$
$[(R)\text{-}Bp^3PS_2]_2Cu$

Die Cottoneffekte und die korrelierten UV-Extinktionsmaxima zeigt Tab. 34.

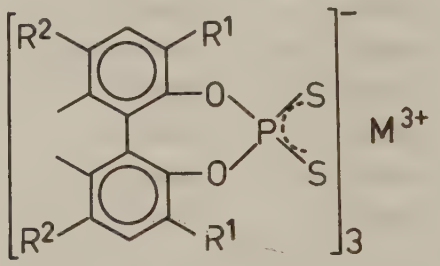
		(R)-42a	(R)-42b	(R)-42c
CE(1)		14600 (+)	-----	-----
UV(1)	d-d	14800 (2.82)	14800 (2.63)	14900 (2.72)
CE(2)		18800 (+)	18300 (+)	18300 (+)
UV(2)	d-d	18400 sh	18500 sh	18500 sh
CE(3)		24700 (+)	24000 (+)	24100 (+)
UV(3)	CT	23600 (4.21)	23700 (4.07)	23600 (4.13)
CE(4)		29900 (-)	29400 (-)	29900 (-)
UV(4)	CT	29500 (3.28)	29600 (3.24)	31100 (3.18)
CE(5)		33000 (-)	33500 (-)	33600 (-)
UV(5)	IL	35100 sh	35400 sh	34800 sh
CE(6)		36500 (-)	36600 (-)	36600 (-)
UV(6)	IL	36200 sh	36100 sh	36000 sh

Tab.34: Cottoneffekte CE (Signum) und UV-Extinktionsmaxima ($lg\varepsilon$) [cm^{-1}] der Komplexe $[(R)\text{-}BpPS_2]_2Cu$ in $CHCl_3$
IL = Innerligandübergang

Die Lage des letzten Cottoneffektes bei ca.43000 cm^{-1} läßt sich nicht genau bestimmen, da der Wendepunkt außerhalb des Meßbereiches liegt, aber das Vorzeichen ergibt sich eindeutig aus dem beobachteten Kurvenverlauf. Es ist in Analogie zu allen anderen hier beschriebenen ORD-Kurven positiv. Der Cottoneffekt der ersten beobachteten d-d-Bande bei ca. 15000 cm^{-1} erscheint nur im Fall des Komplexes 42a ausgeprägt; in den ORD-Spektren der beiden anderen Komplexe kann er nicht eindeutig identifiziert werden. Dominiert werden ORD- und UV-VIS-Spektrum durch den intensiven Charge-Transfer-Übergang um 23500 cm^{-1}.

3.9 Thallium- und Indium-Komplexe $(BpPS_2)_3Tl^{III}$, $BpPS_2Tl^{I}$ und $(BpPS_2)_3In^{III}$

Die diamagnetischen oktaedrischen Komplexe 45 und 46 waren im Rahmen dieser Arbeit unter anderem deshalb von Interesse, weil ihre ^{31}P-NMR-Spektren möglicherweise Aufschluß über eine eventuelle Diastereoselektivität der Komplexbildung (vgl. Kap. 3.4.1 und 3.5.1) geben könnten.



R^1 R^2

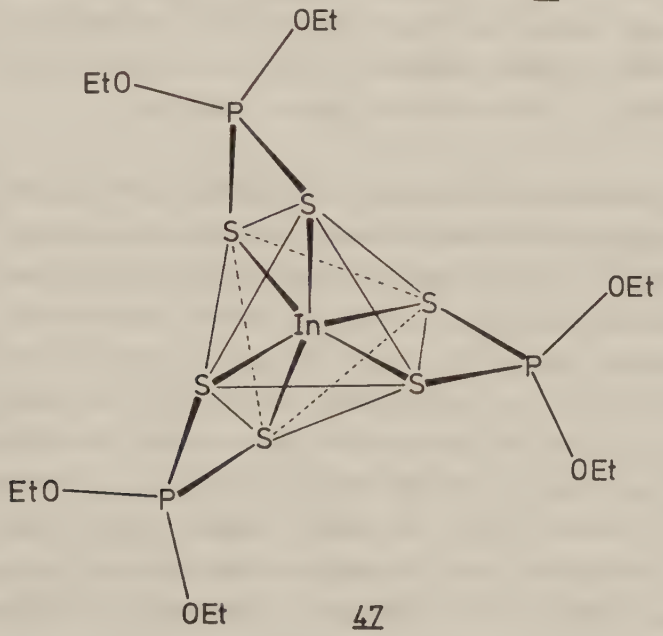
45: M = Tl^{III}	a	t-Butyl	Methyl	$(Bp^1PS_2)_3M$
46: M = In^{III}	b	Methyl	t-Butyl	$(Bp^2PS_2)_3M$
	c	i-Propyl	t-Butyl	$(Bp^3PS_2)_3M$
	d	t-Butyl	Chlor	$(Bp^4PS_2)_3M$

Darüberhinaus war bei der Synthese der Thallium(III)-Komplexe 45 noch folgender Gesichtspunkt von Bedeutung:
Während Indium(III)-Komplexe mit Dithiophosphato- und Dithiophosphinato-Liganden $(RO)_2PS_2^-$ bzw. $R_2PS_2^-$ durchaus beständig sind[200-203], fehlen in der Literatur Angaben über entsprechend stabile Thallium(III)-Komplexe dieses Typs. Bei der Reaktion von Tl^{III}-Salzen mit den genannten Dithiochelatliganden

erfolgt nämlich stets Reduktion zum Thallium(I)-Komplex unter gleichzeitiger Bildung von Disulfan gemäß[182]:

$$3\ R_2PS_2^- + Tl^{3+} \rightarrow R_2PS_2Tl^{I} + (R_2P(S)S)_2$$

Lediglich Thallium(III)-Verbindungen des Typs $(RO)_2PS_2TlR_2$ wurden als isolierbare Substanzen beschrieben[204]. Dagegen sind die Dithiocarbamato-thallium(III)-Komplexe stabil und zeigen bei der Röntgenstrukturbestimmung die gleiche verzerrt-oktaedrische Koordinationsgeometrie[205,206] wie der Tris(diethyldithiophosphato)indium(III)-Komplex[203] 47.



47

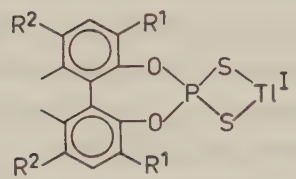
Beachtenswert ist, daß bei dieser Verbindung in jedem Chelatring eine kurze und eine lange P-S-Bindung und ebenso eine kurze und eine etwas längere In-S-Bindung existiert. Es liegt also offenbar ein Übergang zwischen monodentem und bidentem Verhalten des Dithiophosphatoliganden vor.

Da es gelungen war, mit den in dieser Arbeit beschriebenen Liganden Kupfer(II)-Komplexe $(BpPS_2)_2Cu$ zu stabilisieren, wurde versucht, dies auch bei den entsprechenden Thallium(III)-Komplexen 45 zu erreichen. Die Komplexe 45a-d wurden durch Zugabe stöchiometrischer Mengen $Tl(NO_3)_3$ in Wasser zu Lösungen der Ammoniumsalze $BpPS_2^- NH_4^+$ in Aceton erhalten. Hierbei bildeten sich zunächst klare gelbe Lösungen, aus denen allmählich die Komplexe als gelbe feinkristalline Niederschläge ausfielen.

Beim Versuch den Thallium(III)-Komplex von $Bp^6P(S)SH$ darzustellen wurde allerdings nur ein weißer Niederschlag aus Disulfan und Thallium(I)-Komplex erhalten.

Die gelbe Farbe der Thallium(III)-Komplexe als Feststoff oder in Lösung wird durch zwei intensive Absorptionsbanden bei 31600 cm^{-1} ($lg\varepsilon = 3.8$) und 34600 cm^{-1} ($lg\varepsilon = 3.2$) hervorgerufen, deren Schulter weit in den sichtbaren Bereich hineinreicht, wie an Lösungen von 45a und 45d gezeigt werden konnte. Die Komplexe sind gut löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, wobei sich die Lösungen unterschiedlich schnell unter Entfärbung zersetzen. Im Fall des Komplexes 45a geschieht dies innerhalb von zwei Tagen. Die anderen Komplexe 45b-d bilden zwar auch klare gelbe Lösungen; diese entfärben sich aber bereits in wenigen Minuten unter Trübung durch ausfallenden Thallium(I)-komplex $BpPS_2Tl^I$. In den nunmehr farblosen Lösungen lassen sich im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum nur die Signale der Disulfane und der entsprechenden Thallium(I)-Komplexe nachweisen, aber in keinem Fall wurden Resonanzen beobachtet, die einem Thallium-(III)-Komplex zuzuordnen wären.

Um die Zuordnung der ^{31}P-NMR-Signale zu Thallium(I)-Komplexen zu beweisen, wurden die Verbindungen 48a-d aus $TlNO_3$ und $BpPS_2^- NH_4^+$ in Aceton dargestellt und ihre ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren aufgenommen, mit Ausnahme von 48a, da diese Verbindung in keinem Lösungsmittel hinreichend löslich war.



48

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	Bp^1PS_2Tl
b	Methyl	t-Butyl	Bp^2PS_2Tl
c	i-Propyl	t-Butyl	Bp^3PS_2Tl
d	t-Butyl	Chlor	Bp^4PS_2Tl

Die δ_P-Werte, die mit denen der Zersetzungsprodukte entsprechender Thallium(III)-Komplexe $(BpPS_2)_3Tl$ übereinstimmen, und die Assoziationsgrade (vgl.[182,207,208]) gesättigter Lösungen in Toluol sind in Tab. 35 aufgeführt.

	$\bar{P}$	c [mol/kg]	δ_P [ppm]
48a	1.17	$6.686\ 10^{-3}$	-----
48b	2.00	$1.888\ 10^{-2}$	113.62
48c	1.56	$1.733\ 10^{-2}$	109.15
48d	1.10	$6.905\ 10^{-3}$	108.14

Tab. 35: Mittlerer Assoziationsgrad $\bar{P}$ (Toluol) und δ_P-Werte ($CHCl_3$) der Komplexe $BpPS_2Tl^I$ 48

Nur 45a $(Bp^1PS_2)_3Tl$ zeigt in frischen Lösungen zwei Resonanzen

bei 102.05 ppm und 103.98 ppm im Verhältnis 1:1, die man einem Thallium(III)-Komplex zuordnen kann. Außerdem sind die Signale des Disulfans $(Bp^1P(S)S)_2$ zu beobachten und ein Signal bei 106.41 ppm, das möglicherweise dem Thallium(I)-Komplex Bp^1PS_2Tl 48a entspricht.

Man kann den Befund, daß im ^{31}P-NMR-Spektrum von 45a nur zwei statt der vier zu erwartenden Resonanzen beobachtet werden, dahingehend interpretieren, daß von den vier möglichen Diastereomeren nur zwei bei der Synthese entstehen. Um das zu überprüfen, wurden die homologen Indiumkomplexe 46a-d synthetisiert und deren $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren zum Vergleich aufgenommen. Denn ein Grund für die ausschließliche Bildung zweier Diastereomere könnte in der verzerrt-oktaedrischen Koordinationsgeometrie bestehen die wahrscheinlich sowohl im Thallium(III)- als auch im Indium(III)-Komplex von $Bp^1P(S)SH$ vorliegt.

Die Indium(III)-Komplexe 46a-d wurden analog den Thallium(III)-Komplexen 45 in Methanol dargestellt und als farblose feinkristalline Substanzen erhalten. 46b zeigt ein Schmelzintervall von 245-254°C, während sich die anderen Komplexe laut DTA/TG-Untersuchung bei 395°C (46a), 362°C (46c) und 395°C (46d) zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

Die Komplexe $(BpPS_2)_3In$ 46, ausgenommen 46d, sind in chlorierten Kohlenwasserstoffen und Aromaten gut löslich, aber allgemein deutlich schlechter als die entsprechenden Thallium(III)-Komplexe. Die Lösungen zeigen im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum die in Tab. 36 aufgeführten Resonanzen. Von 46d konnte bislang kein

NMR-Spektrum aufgezeichnet werden, da sich diese Verbindung in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur unzulänglich löst.

	δ_P [ppm]	I
46a	104.9 , 105.7 , 106.6 ($CHCl_3$)	1:3:6
46b	110.9 ($CHCl_3$) // 111.5 (HCBD)	
46c	110.3 ($CHCl_3$) // 111.0 , 111.2 (HCBD)	1:1

Tab. 36: δ_P-Werte und Intensitätsverhältnis I der Resonanzen der Komplexe $(BpPS_2)_3In$ 46 (HCBD = Hexachlorbutadien)

Die Komplexe $(Bp^2PS_2)_3In$ und $(Bp^3PS_2)_3In$ 46b,c zeigen in $CHCl_3$ jeweils nur ein Singulett, während bei $(Bp^1PS_2)_3In$ 46a drei Signale zu beobachten sind. Die einzelnen Signale der Spektren in $CHCl_3$ sind anscheinend auf eine Isochronie der Chemischen Verschiebung zurückzuführen, denn 46c gelöst in Hexachlorbutadien (HCBD) ergibt zwei Singuletts, wie obige Tabelle zeigt. Von 46a konnte in HCBD wegen zu geringer Löslichkeit kein Spektrum aufgenommen werden.

Diese NMR-Resultate sind möglicherweise durch die eingangs beschriebene Deformation von Indium- und Thallium-dithiochelatkomplexen zu erklären, die eine noch schnellere Racemisierung der Δ- bzw. Λ-Konfiguration des Zentralatoms erlaubt, als dies für den Rhodiumkomplex $(Bp^2PS_2)_3Rh$ in Kapitel 3.5.3 beschrieben wurde. Denn die Verdrillung der oktaedrischen Konfiguration in Richtung eines trigonalen Prismas ist bei den Indium- und Thalliumkomplexen relativ groß[203,205,206], so daß die Aktivie-

rungsenergie für die Racemisierung $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$ nur gering ist[156] (vgl. Kap. 3.5.3). Wenn diese Racemisierung im Bezug zur NMR-Zeitskala schnell verläuft, sind nur zwei Signale zu erwarten, entsprechend den Enantiomerenpaaren R/R/R und S/S/S bzw. R/R/S und S/S/R.

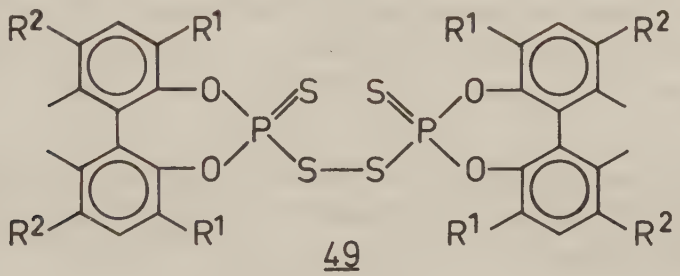
Möglicherweise sind die beiden stärksten Signale in den Spektren von $(Bp^1PS_2)_3In$ 45a und $(Bp^1PS_2)_3Tl$ 46a, sowie die beiden Signale bei $(Bp^3PS_2)_3In$ 46c diesen Enantiomerenpaaren zuzuordnen. Das kleine tieffeldverschobene Signale bei 106.41 ppm im Spektrum von 45a entspricht wahrscheinlich dem Thallium(I)-Komplex. Ob man daraus allerdings folgern kann, daß es sich bei dem hochfeldverschobenen Signal geringer Intensität im Spektrum des Indiumkomplexes 46a (δ_P = 104.9) dementsprechend um eine Indium(I)-spezies handelt, ist fraglich.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Thallium(III)-Komplexe 45a-d, insbesondere $(Bp^1PS_2)_3Tl$, deutlich stabiler als die bereits früher beschriebenen Dithiophosphinato-thallium(III)-komplexe[182] sind. Aber auch das relativ hohe Redoxpotential der hier beschriebenen Liganden $BpPS_2^-$ (s.Kap.4.1) reicht nicht aus, um die Thallium(III)-Komplexe in Lösung einige Zeit unzersetzt zu erhalten. Die Ergebnisse von ^{31}P-NMR-Untersuchungen an den Thallium(III)- und Indium(III)-Komplexen 45 bzw. 46 lassen keine eindeutigen Rückschlüsse auf eine eventuelle Diastereoselektivität der Komplexbildung zu.

4 Disulfane BpP(S)SSP(S)Bp

4.1 Darstellung und Redoxpotentiale

In den vorangegangenen Kapiteln traten des öfteren Disulfane 49 als Neben- bzw. Zersetzungsprodukte auf. Sie wurden anhand ihrer ^{31}P-NMR-Resonanzen identifiziert, die aus Messungen an authentischen Proben bekannt waren. Auf ihre Darstellung soll hier kurz eingegangen werden.



49

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$(Bp^1P(S)S)_2$
b	Methyl	t-Butyl	$(Bp^2P(S)S)_2$
c	i-Propyl	t-Butyl	$(Bp^3P(S)S)_2$
d	t-Butyl	Chlor	$(Bp^4P(S)S)_2$
e	i-Propyl	Dimethylallyl	$(Bp^5P(S)S)_2$
f	Brom	Methyl	$(Bp^6P(S)S)_2$

Üblicherweise werden Disulfane durch Oxidation von Salzen der Dithiophosphin- bzw. Dithiophosphorsäuren mit Iod oder Kaliumtrijodid gemäß:

$$2\ R_2PS_2^- + I_2 \rightleftarrows (R_2P(S)S)_2 + 2\ I^-$$

(R = Alkyl, Aryl, O-Alkyl, O-Aryl)

dargestellt[209,210,23]. Diese Methode führte hier nur bei den Disulfanen 49b,c,f zum Erfolg. Das Disulfan 49a hingegen ließ sich nur durch Oxidation von $Bp^1PS_2^-\ NH_4^+$ mit Brom in Isopropanol gewinnen, wie bereits früher berichtet wurde[25]. Gleiches gilt für 49d, das entweder auf diesem Wege oder durch Reaktion von $Bp^4PS_2^-\ NH_4^+$ mit $NaNO_2$ und konzentrierter Salzsäure in Methanol darstellbar ist. Bei 49e führten die genannten Methoden zu einer Vielzahl von Nebenprodukten. Hier bewährte sich die Oxidation von $Bp^5PS_2^-$ HNbutyl$_3^+$ in Methanol durch Zutropfen 3%iger H_2O_2 mit wenig Eisessig.

Alle Disulfane fallen bei der Darstellung als feinkristalline farblose Produkte an, bei denen es sich um ein Gemisch der Diastereomeren:

(+)BpP(S)SSP(S)Bp(+) / (-)BpP(S)SSP(S)Bp(-) = rac-Form und

(+)BpP(S)SSP(S)Bp(-) / (-)BpP(S)SSP(S)Bp(+) = meso-Form

handelt. Das für ein Diastereomerengemisch typische Schmelzintervall zeigen sie mehr oder weniger ausgeprägt:

49a	149-161°C	49b	180-193°C	49c	276-278°C
49d	164-169°C	49e	89- 94°C	49f	267-271°C

Wie die meisten Komplexe der $BpPS_2^-$-Liganden sind auch die Disulfane, ausgenommmen 49f, in chlorierten Kohlenwasserstoffen und Aromaten gut, in Ligroin und Ether mäßig löslich. 49f $(Bp^6P(S)S)_2$ ist in den untersuchten Lösungsmitteln praktisch unlöslich, wie dies auch bei vielen Komplexen von $Bp^6P(S)SH$ beobachtet wurde. Deshalb konnten von dieser Verbindung keine

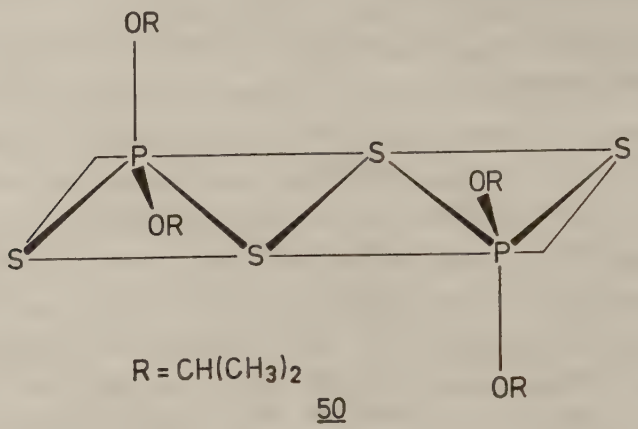
NMR-Spektren aufgenommen werden. In den $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektren der Disulfane 49 beobachtet man entsprechend rac- und meso-Form zwei Resonanzen, deren Lage und Intensitätsverhältnis in Tab. 37 wiedergegeben ist.

	δ_P [ppm]	I
49a	83.67 und 90.07	3:1
49b	86.61 und 92.81	2:1
49c	86.92 und 93.11	1:1
49d	85.60 und 89.15	4:1
49e	89.36 und 94.23	2:1
49f*	- -	-

Tab.37: δ_P-Werte und Intensitätsverhältnis I der Resonanzen der Disulfane $(BpP(S)S)_2$ 49 in $CHCl_3$, δ_P(rac) unterstrichen
* nicht hinreichend löslich

Eine Abhängigkeit des $\Delta\delta_P$-Wertes von der Sperrigkeit des Liganden, wie sie bei den Nickel(II)- und Palladium(II)-komplexen auftrat, konnte bei den Disulfanen nicht festgestellt werden. Dies überrascht umso mehr, als Disulfane normalerweise eine Konfiguration bevorzugen, die große Ähnlichkeit mit der Geometrie quadratisch-planarer Komplexe hat. Wie eine Röntgenstrukturanalyse[211] des Bis-(O,O'-diisopropylthiophosphoryl)-disulfans 50 zeigte, staffeln sich die Atome der SPSSPS-Sequenz als Zickzack-Kette in einer gemittelten Ebene, aus der sie weniger als 0.2 pm herausragen. Die Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen bilden zusammen mit den Sauerstoff- und Phosphoratomen

ihrerseits Ebenen, die zur erstgenannten senkrecht stehen.



50

Diese Molekülgeometrie, bei der eine größtmögliche Distanz der Alkylgruppen und der Chalkogenatome erzielt wird, ist auch für die hier beschriebenen Disulfane mit ihren voluminösen Substituenten anzunehmen.

Zu beachten ist, daß sowohl der δ_P-Wert als auch das Intensitätsverhältnis I der Signale stark vom Lösungsmittel abhängen. Dies war bei den in dieser Arbeit beschriebenen Komplexen nicht der Fall. Zum Beispiel beträgt δ_P in Toluol bei

49b	82.15 und 88.04 ppm	I = 3:2
49c	82.25 und 90.68 ppm	I = 3:1

Diese Werte unterscheiden sich damit merklich von in $CHCl_3$ (Tab. 37) ermittelten, wie dies auch für das Intensitätsverhältnis gilt. Die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse vom Lösungsmittel bei gleicher Konzentration identischer Proben, wie sie auch beim Disulfan des 0,0'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureester beobachtet wurde[23], läßt da-

rauf schließen, daß meso- und rac-Form in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen, ein Vorgang der einen Bruch der S-S-Bindung impliziert.

Neuere Arbeiten von GILBERT[212] über Bildung und Reaktivität von $(RO)_2PS_2$-Radikalen unterstützen die schon früher vermutete[213] Beteiligung von Radikalen bei den Reaktionen der Disulfane.

Redoxpotentiale: $2\ BpPS_2^- \rightleftharpoons (BpP(S)S)_2 + 2\ e^-$

Es wurde eingangs dieses Kapitels erwähnt, daß sich die verschiedenen Ammoniumsalze $BpPS_2^-\ NH_4^+$ hinsichtlich ihrer Oxidierbarkeit zu den Disulfanen 49 erheblich unterscheiden. Um diesen Befund näher zu untersuchen, wurden die oben formulierten Redoxpotentiale dieser Systeme bestimmt, die sich wie folgt ergeben:

$$E = E_0 + \frac{R\,T}{n\,F}\ln\frac{[\text{Disulfan}]}{[\text{Anion}]^2}\ [V]$$

Wählt man die Konzentrationen von Anion und Disulfan so, daß der logarithmische Term null wird, so erhält man bei der Messung direkt das Normalpotential und kann auf eine Thermostatisierung der Versuchsanordnung weitgehend verzichten.

Die so bestimmten E_0-Werte sind in Tab. 38 zusammen mit Normalpotentialen anderer Dithiophosphorsäureester[214] aufgeführt.

	E_0 [V]
$(i\text{-Propyl-O})_2PS_2^{-*}$	+ 0.209
$(Ethyl\text{-O})_2PS_2^{-*}$	+ 0.241
PS_2^{-*}	+ 0.264
PS_2^{-*}	+ 0.347
$Bp^1PS_2^-$	+ 0.410
$Bp^2PS_2^-$	+ 0.375
$Bp^3PS_2^-$	+ 0.417
$Bp^4PS_2^-$	+ 0.389

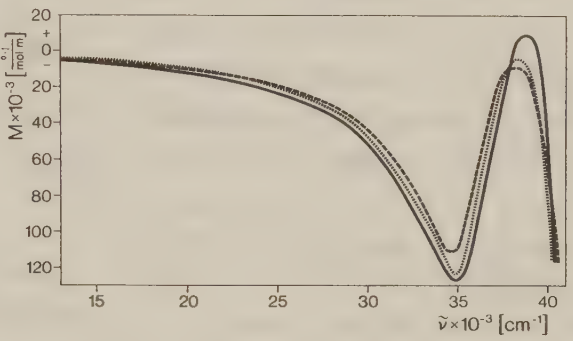
Tab. 38: Redoxpotentiale $R_2PS_2^-/R_2P(S)SSP(S)R_2$
* Lit.[214]

Man sieht, daß das Normalpotential bei den hier beschriebenen Verbindungen deutlich höher liegt, als bei den anderen Dithiophosphorsäureestern. Diese hohen Redoxpotentiale der Liganden $BpPS_2^-$ erklären die zum Teil beachtliche Stabilität ihrer Kupfer(II)-, Eisen(III)- und Thallium(III)-Komplexe. Die Bevorzugung der zweiwertigen Stufe bei den Kobaltkomplexen steht hierzu jedoch im Widerspruch. Sie ist möglicherweise durch eine große gegenseitige sterische Behinderung der Liganden im Trischelatkomplex zu erklären, der die Komplexe $(BpPS_2)_3Co$ durch Disproportionierung zu Bischelat und Disulfan ausweichen. Die Komplexe $(BpPS_2)_3Fe$ reagieren wahrscheinlich aufgrund des, verglichen mit $E_0(Co^{2+}/Co^{3+})$, wesentlich kleineren Redoxpotentials Fe^{2+}/Fe^{3+} nicht in dieser Weise.

4.2 Optisch aktive Disulfane

Die ORD-Kurven der Disulfane (R)-49a-c verlaufen weitgehend deckungsgleich (vgl.Abb.34 und Tab.39), da hier nur der "reine" Biarylchromophor beobachtet wird, ungestört durch zusätzliche Chromophore, wie sie in den Metallkomplexen darüber hinaus vorhanden sind. Die ORD-Spektren bestätigen damit die Identität der absoluten Konfiguration der untersuchten Biarylsysteme.

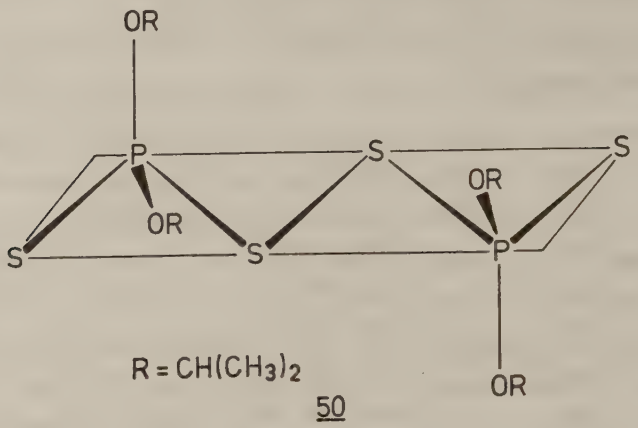
Tab.34: ORD von
[(R)-Bp^{1}P(S)S]$_2$ (R)-49a ——
[(R)-Bp^{2}P(S)S]$_2$ (R)-49b - - - -
[(R)-Bp^{3}P(S)S]$_2$ (R)-49c .....
($CHCl_3$, 20°C)



	(R)-49a	(R)-49b	(R)-49c
CE(1)	34000 (+)	34000 (+)	34100 (+)
UV(1)	34700 sh	34800 sh	34800 sh
CE(2)	36800 (-)	36300 (-)	36500 (-)
UV(2)	36200 sh	36300 sh	36000 sh
CE(3)	40600 (+)	40600 (+)	40400 (+)
UV(3)	40500 (4.55)	40500 (4.50)	40400 (4.59)

Tab.39: Cottoneffekte CE (Signum) und UV-Extinktionsmaxima (lgε) der Disulfane [(R)-BpP(S)S]$_2$ 49 in $CHCl_3$

ihrerseits Ebenen, die zur erstgenannten senkrecht stehen.



50

Diese Molekülgeometrie, bei der eine größtmögliche Distanz der Alkylgruppen und der Chalkogenatome erzielt wird, ist auch für die hier beschriebenen Disulfane mit ihren voluminösen Substituenten anzunehmen.

Zu beachten ist, daß sowohl der δ_P-Wert als auch das Intensitätsverhältnis I der Signale stark vom Lösungsmittel abhängen. Dies war bei den in dieser Arbeit beschriebenen Komplexen nicht der Fall. Zum Beispiel beträgt δ_P in Toluol bei

49b	82.15 und 88.04 ppm	I = 3:2
49c	82.25 und 90.68 ppm	I = 3:1

Diese Werte unterscheiden sich damit merklich von in $CHCl_3$ (Tab. 37) ermittelten, wie dies auch für das Intensitätsverhältnis gilt. Die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse vom Lösungsmittel bei gleicher Konzentration identischer Proben, wie sie auch beim Disulfan des 0,0'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)-dithiophosphorsäureester beobachtet wurde[23], läßt da-

rauf schließen, daß meso- und rac-Form in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen, ein Vorgang der einen Bruch der S-S-Bindung impliziert.

Neuere Arbeiten von GILBERT[212] über Bildung und Reaktivität von $(RO)_2PS_2$-Radikalen unterstützen die schon früher vermutete[213] Beteiligung von Radikalen bei den Reaktionen der Disulfane.

Redoxpotentiale: $2\ BpPS_2^- \rightleftharpoons (BpP(S)S)_2 + 2\ e^-$

Es wurde eingangs dieses Kapitels erwähnt, daß sich die verschiedenen Ammoniumsalze $BpPS_2^-\ NH_4^+$ hinsichtlich ihrer Oxidierbarkeit zu den Disulfanen 49 erheblich unterscheiden. Um diesen Befund näher zu untersuchen, wurden die oben formulierten Redoxpotentiale dieser Systeme bestimmt, die sich wie folgt ergeben:

$$E = E_0 + \frac{R\,T}{n\,F}\,\ln\frac{[\text{Disulfan}]}{[\text{Anion}]^2}\ [V]$$

Wählt man die Konzentrationen von Anion und Disulfan so, daß der logarithmische Term null wird, so erhält man bei der Messung direkt das Normalpotential und kann auf eine Thermostatisierung der Versuchsanordnung weitgehend verzichten.

Die so bestimmten E_0-Werte sind in Tab. 38 zusammen mit Normalpotentialen anderer Dithiophosphorsäureester[214] aufgeführt.

	E_0 [V]
$(i\text{-Propyl-O})_2PS_2^{-*}$	+ 0.209
$(Ethyl\text{-O})_2PS_2^{-*}$	+ 0.241
	+ 0.264
	+ 0.347
$Bp^1PS_2^-$	+ 0.410
$Bp^2PS_2^-$	+ 0.375
$Bp^3PS_2^-$	+ 0.417
$Bp^4PS_2^-$	+ 0.389

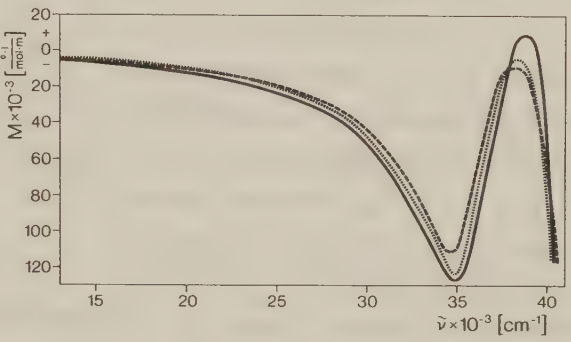
Tab. 38: Redoxpotentiale $R_2PS_2^-/R_2P(S)SSP(S)R_2$
* Lit.[214]

Man sieht, daß das Normalpotential bei den hier beschriebenen Verbindungen deutlich höher liegt, als bei den anderen Dithiophosphorsäureestern. Diese hohen Redoxpotentiale der Liganden $BpPS_2^-$ erklären die zum Teil beachtliche Stabilität ihrer Kupfer(II)-, Eisen(III)- und Thallium(III)-Komplexe. Die Bevorzugung der zweiwertigen Stufe bei den Kobaltkomplexen steht hierzu jedoch im Widerspruch. Sie ist möglicherweise durch eine große gegenseitige sterische Behinderung der Liganden im Trischelatkomplex zu erklären, der die Komplexe $(BpPS_2)_3Co$ durch Disproportionierung zu Bischelat und Disulfan ausweichen. Die Komplexe $(BpPS_2)_3Fe$ reagieren wahrscheinlich aufgrund des, verglichen mit $E_0(Co^{2+}/Co^{3+})$, wesentlich kleineren Redoxpotentials Fe^{2+}/Fe^{3+} nicht in dieser Weise.

4.2 Optisch aktive Disulfane

Die ORD-Kurven der Disulfane (R)-49a-c verlaufen weitgehend deckungsgleich (vgl.Abb.34 und Tab.39), da hier nur der "reine" Biarylchromophor beobachtet wird, ungestört durch zusätzliche Chromophore, wie sie in den Metallkomplexen darüber hinaus vorhanden sind. Die ORD-Spektren bestätigen damit die Identität der absoluten Konfiguration der untersuchten Biarylsysteme.

Tab.34: ORD von
[(R)-Bp^{1}P(S)S]$_2$
(R)-49a ——
[(R)-Bp^{2}P(S)S]$_2$
(R)-49b - - - -
[(R)-Bp^{3}P(S)S]$_2$
(R)-49c .....
($CHCl_3$, 20°C)

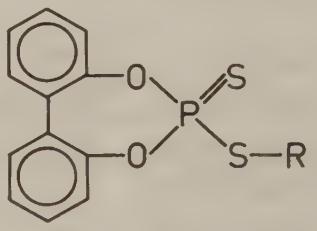


	(R)-49a	(R)-49b	(R)-49c
CE(1)	34000 (+)	34000 (+)	34100 (+)
UV(1)	34700 sh	34800 sh	34800 sh
CE(2)	36800 (-)	36300 (-)	36500 (-)
UV(2)	36200 sh	36300 sh	36000 sh
CE(3)	40600 (+)	40600 (+)	40400 (+)
UV(3)	40500 (4.55)	40500 (4.50)	40400 (4.59)

Tab.39: Cottoneffekte CE (Signum) und UV-Extinktionsmaxima (lgε) der Disulfane [(R)-BpP(S)S]$_2$ 49 in $CHCl_3$

5 S-Ester BpP(S)SR

Bei der Darstellung der S-Ester vom Typ 51 waren hauptsächlich die Umsetzungen von Interesse, bei denen der entstehenden Ester ein asymmetrisches C-Atom enthält. Eine solche Synthese sollte bei Einsatz der optisch aktiven Dithiophosphorsäuren (R)-BpP(S)SH nämlich möglicherweise diastereoselektiv verlaufen, d.h. eines der Isomere (R)-BpP(S)S-(+)-R' oder (R)-BpP(S)S-(-)-R' sollte bevorzugt gebildet werden. Darüber hinaus könnte im günstigsten Fall eine Trennung der Diastereomeren durch Umkristallisation erreicht werden. Aus den so gewonnenen optisch reinen Isomeren wären durch Hydrolyse gemäß[215]:



51

$BpP(S)S\text{-}C(R^1)(R^2)(R^3) + NaOH \rightarrow HS\text{-}C(R^1)(R^2)(R^3) + BpP(S)ONa$

optisch aktive Mercaptane relativ einfach zugänglich.

Zur Darstellung von S-Estern des Typs 51 bieten sich unter anderem[68] folgende Wege an:

a) Umsetzung der Ammoniumsalze $BpPS_2^- NH_4^+$ mit Alkylhalogeniden gemäß: $BpPS_2^- NH_4^+ + R\text{-}X \rightarrow BpP(S)SR + NH_4X$

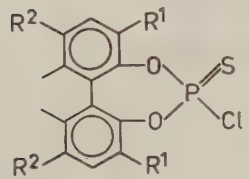
b) Umsetzung der Säuren BpP(S)SH mit Alkenen entsprechend: $BpP(S)SH + R^1R^2C{=}CR^3R^4 \rightarrow BpP(S)S\text{-}C(R^1)(R^2)\text{-}CH(R^3)(R^4)$

c) Reaktion der Säurechloride BpP(S)Cl mit Thiolen oder Thiolatanionen nach: $BpP(S)Cl + R\text{-}SH \rightarrow BpP(S)SR + HCl$

Versuche zur Synthese der Monosulfane $(BpP(S))_2S$ nach Methode c):

$BpP(S)Cl + Bp'PS_2M \rightarrow BpP(S)\text{-}S\text{-}P(S)Bp' + MCl$ (M = Na, NH_4)

waren nicht erfolgreich, da sich die Säurechloride 52, die glatt aus $PSCl_3$ und den entsprechenden Biphenolen BpH_2 entstanden, überraschenderweise allgemein (z.B. auch bei Umsetzungsversuchen mit Alkoholaten oder NH_3) als wenig reaktiv erwiesen.



52

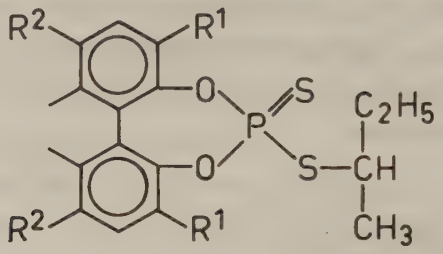
	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$Bp^1P(S)Cl$
b	Methyl	t-Butyl	$Bp^2P(S)Cl$
c	i-Propyl	t-Butyl	$Bp^3P(S)Cl$

Die Verbindungen 52 werden daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

Unter obigen Aspekten wurden die sec-Butyl-, Tetrahydropyranyl- und Norbornylester nach den Verfahren a) oder c) synthetisiert, über die im folgenden berichtet wird.

5.1 Sec-Butylester $BpP(S)SCH(CH_3)(CH_2CH_3)$

Die sec-Butylester 53a-c wurden aus $BpPS_2^- NH_4^+$ und 2-Iodbutan hergestellt.



53

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$Bp^1P(S)S$-s-Butyl
b	Methyl	t-Butyl	$Bp^2P(S)S$-s-Butyl
c	i-Propyl	t-Butyl	$Bp^3P(S)S$-s-Butyl

Bei der Synthese dieser Ester sollte ein Gemisch folgender Diastereomerer anfallen, die paarweise zueinander enantiomer sind:

(R)-BpP(S)S-(+)-s-Butyl (S)-BpP(S)S-(-)-s-Butyl

(R)-BpP(S)S-(-)-s-Butyl (S)-BpP(S)S-(+)-s-Butyl

Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum dieser Substanzen beobachtet man in der Tat zwei Singuletts (vgl. Tab. 40), durch die dieser Sachverhalt bestätigt wird. Das sehr ausgeglichene Intensitätsverhältnis der beiden Resonanzen zeigt, daß diese nukleophile Substitution im vorliegenden Fall nicht diastereoselektiv erfolgt.

	δ_P [ppm]	I	Schmp.[°C]
53a	98.49 und 99.20	1:1	128-130
53b	103.57 und 104.38	1:1	162
53c	103.08 und 104.15	1:1	199-203

Tab. 40: δ_P-Werte und Intensitätsverhältnis I der Resonanzen ($CHCl_3$) sowie Schmelzpunkte der 2-Butylester 53

Eine größere Wahrscheinlichkeit für Diastereoselektivität bei der Esterbildung dürfte dann gegeben sein, wenn das chirale Kohlenstoffatom im Rest R erst bei der Synthese entsteht. Letzteres ist z.B. bei der Addition der Säure BpP(S)SH an Doppelbindungen der Fall. Hierüber wird nachstehend berichtet.

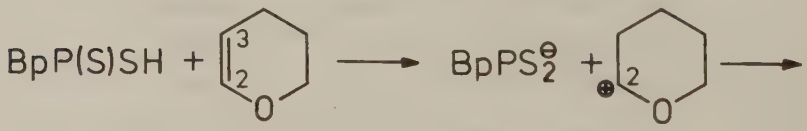
5.2 Tetrahydropyranylester $BpP(S)S\text{-}C_5H_9O$

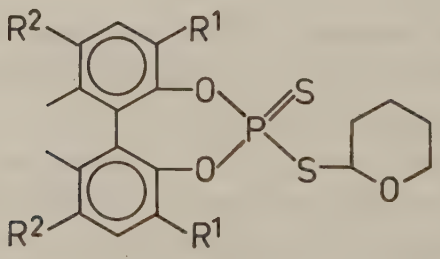
Die vorhin erwähnten Additionsreaktionen sollten nun mit solchen Olefinen durchgeführt werden, bei denen die Bildung von nur zwei Diastereomeren gemäß:

$$(R)\text{-}BpP(S)SH + R^1CH{=}CHR^2 \rightarrow (R)\text{-}BpP(S)S\text{-}(+)CH(R^1)CHR^2$$
$$\rightarrow (R)\text{-}BpP(S)S\text{-}(-)CH(R^1)CHR^2$$

zu erwarten ist, wie dies z.B. für die Synthese der Ester 54 durch Addition von BpP(S)SH an Δ^2-Dihydropyran gilt.

Hierbei erfolgt der Angriff des Dithiophosphations nach Protonierung des C-3-Atoms des Dihydropyrans regiospezifisch am prochiralen C-2-Atom, das dadurch chiral wird (vgl. Lit.[216]).





54

a	R^1 = t-Butyl	R^2 = Methyl	$Bp^1P(S)S\text{-}THP$
b	R^1 = Methyl	R^2 = t-Butyl	$Bp^2P(S)S\text{-}THP$

Es zeigte sich, daß wie im Falle der sec-Butylester 53 ein Gemisch von Diastereomeren entsteht, die paarweise enantiomer sind: (R)-BpP(S)S-(+)-THP/(S)-BpP(S)S-(-)-THP und (R)-BpP(S)S-(-)-THP/(S)-BpP(S)S-(+)-THP. Im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 41) sind nämlich zwei Resonanzen zu beobachten.

	δ_P [ppm]	I	Schmp.[°C]
54a	96.06 und 96.46	5:4	154-161
54b	100.32 und 102.45	4:5	175

Tab. 41: δ_P-Werte und Intensitätsverhältnis I ($CHCl_3$), sowie Schmelzpunkte der Ester $BpPSSC_5H_9O$ 54

Dem Intensitätsverhältnis I der ^{31}P-NMR-Signale zufolge ist auch hier eine Diastereoselektivität der Reaktion praktisch nicht vorhanden. Es sollte daher untersucht werden, ob eine solche bei Einsatz des voluminöseren Alkens Norbornen eintritt.

Es sei darauf hingewiesen, daß analoge Reaktionen des Dihydropyrans üblicherweise zur Einführung der Tetrahydropyranylschutzgruppe für Carbonsäuren, Alkohole und andere H-acide Verbindungen dienen[216]. $Bp^3P(S)SH$ 4 bildete unter den Reaktionsbedingungen eine Vielzahl von Nebenprodukten, sodaß der gewünschte Ester nicht zu isolieren war.

5.4 Norbornylester $BpP(S)S\text{-}C_7H_{11}$

Bei der Addition von BpP(S)SH an Norbornen wird, wie beim oben diskutierten Dihydropyran, zunächst eine Protonierung der Doppelbindung stattfinden. Das Kation stabilisiert sich wahrscheinlich unter Ausbildung des nicht-klassischen Carboniumions (1)[217-219] in Abb. 35. Dieses kann nun vom Nukleophil $BpPS_2^-$ (= RS^- in Abb. 35) von zwei Seiten angegriffen werden, wobei beide Reaktionswege a und b zum exo-Produkt führen sollten.

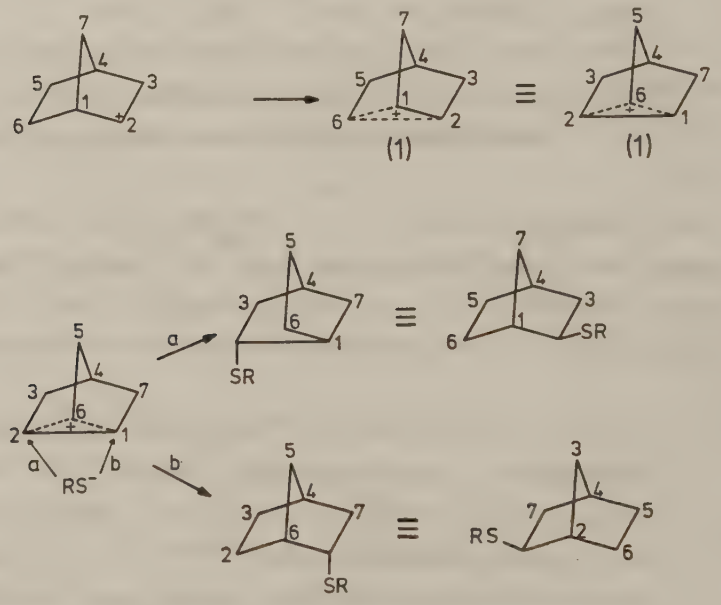
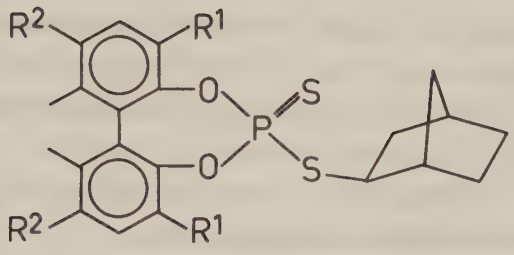


Abb. 35: Bildung von exo-Norbornyldithiophosphaten

Um diese These zu überprüfen wurden die Norbornylester 55a-c entsprechend den vorher erwähnten Estern 54 aus BpP(S)SH und einem Überschuß Norbornen in THF dargestellt.



55

	R^1	R^2	
a	t-Butyl	Methyl	$Bp^1P(S)S$-NOR
b	Methyl	t-Butyl	$Bp^2P(S)S$-NOR
c	i-Propyl	t-Butyl	$Bp^3P(S)S$-NOR

Die Ester 55 wurden aus Methanol als farblose Kristalle mit den, für Diastereomerengemische erstaunlich scharfen, Schmelzpunkten 234°C (55a), 244°-246°C (55b) bzw. 227°-228°C (55c) erhalten. Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zeigen sie jeweils zwei Resonanzen deren Lage und Intensitätsverhältnis in Tab. 42 aufgeführt sind.

	δ_P [ppm]	I
55a	93.42 und 97.38	1:3
55b	100.27 und 102.50	1:1
55c	98.90 und 100.83	1:1

Tab. 42: δ_P-Werte ($CHCl_3$) und Intensitätsverhältnis I der Resonanzen der Norbornylester 55

Diese sind gemäß der eingangs erläuterten These wahrscheinlich den diastereomeren exo-Norbornylestern (RS)-BpP(S)S-(±)-NOR zuzuordnen. Nur im Falle des Esters 55a scheint die Synthese mit einer gewissen Diastereoselektivtät zu verlaufen. Bei 55b,c werden die Diastereomeren, wie auch schon bei den Estern 53 und 54, in ungefähr equimolaren Mengen gebildet.

Es wurde daher versucht, 55a in seine Diastereomeren zu trennen. Dies gelang durch wiederholte Umkristallisation des Diastereomerengemisches aus Heptan. Hierbei erhält man, dem ^{31}P-NMR-Spektrum zufolge, das Diastereomere mit der Resonanz bei 97.38 ppm isomerenrein. Sein Schmelzpunkt unterscheidet sich nicht signifikant von dem des Diastereomerengemisches (234°C).

6 NMR-Spektroskopie

6.1 ^{31}P-NMR-Spektren

HOFFMANN[23] stellte fest, daß die Resonanzen der O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)dithiophosphato-verbindungen um 10-20 ppm gegenüber den charakteristischen Bereichen für O,O'-Dialkyldithiophosphate[220-222] zu kleineren Feldstärken verschoben sind. Auch MAHLER[33] berichtete für die Biphenylylendithiophosphorsäureester eine solche Tieffeldverschiebung. Im Gegensatz dazu erfahren unverbrückte Diaryldithiophosphorsäureester eine geringe Hochfeldverschiebung relativ zu den Dialkylverbindungen[23,223].

HOFFMANN führte die beobachtete Tieffeldverschiebung auf eine Aufweitung des O-P-O-Winkels der Dithiophosphatgruppe, erzwungen durch die starre Verklammerung der Naphthyleinheiten, zurück, wie sie bei einer Röntgenstrukturanalyse des Nickelkomplexes 30 gefunden wurde[77].

Eine solche Abweichung vom üblichen[83] O-P-O-Winkel 96° ergaben auch die Röntgenstrukturanalysen der Nickelkomplexe (R)-29a [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Ni und (R)-29b [(R)-Bp^{2}PS$_2$]$_2$Ni (vgl. Kap. 3.2.4). Obwohl die Aufweitung bei beiden Komplexen größer ausfällt (a: 104.6°, b: 103.7°), als beim Binaphthylderivat (102.5°[77]), zeigen alle hier beschriebenen Verbindungen eine wesentlich kleinere Tieffeldverschiebung, als die O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)dithiophosphorsäureester sowie die unsubstituierten Biphenylylendithiophosphatoverbindungen. Daraus folgt, daß die

Aufweitung des O-P-O-Winkels nicht alleiniger Grund der Tieffeldverschiebung sein kann, sondern daß auch andere Parameter die Signallage beeinflussen. Eine Übersicht über die Lage der ^{31}P-NMR-Signale der hier beschriebenen Bp^{1-6}-dithiophosphatoverbindungen verglichen mit denen entsprechender Dialkyl- und Biaryldithiophosphaten (Biaryl = Binaphthyl[23], Biphenyl[33]) gibt Abb. 36.

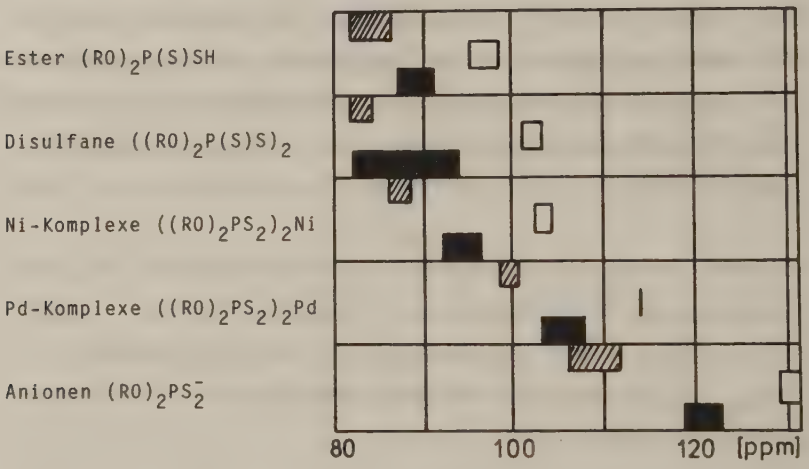
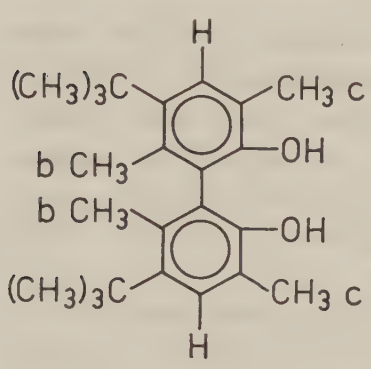


Abb. 36: Bereiche der Chemischen Verschiebung δ_P von
0,0'-Dialkyldithiophosphaten[220-222]
0,0'-Biaryldithiophosphaten[23,33]
Bp^{1-6}dithiophosphaten

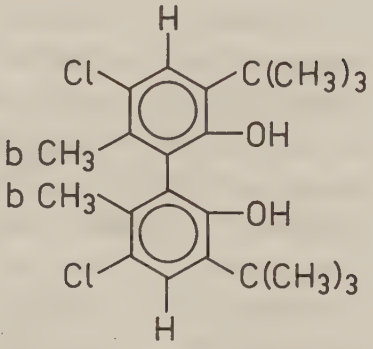
Die ^{31}P-Werte von $Bp^7(PSSH)_2$ 5 und ihrer Derivate liegen nicht im Bereich der anderen substituierten 0,0'-Biphenylylendithiophosphorsäureester, sondern in dem der unsubstituierten Biphenylylenverbindungen bzw. der 0,0'-Binaphthyldithiophosphate.

6.2 ^{1}H-NMR-Spektren

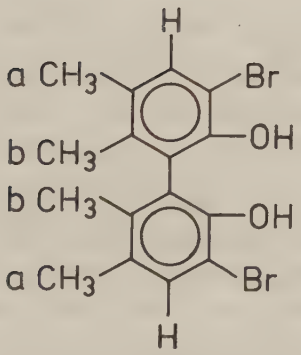
Die ^{1}H-NMR-Spektren der Derivate von Bp^1H_2 17, Bp^2H_2 12, Bp^4H_2 14 und Bp^6H_2 16 zeigen ausschließlich Singuletts, deren Zuordnung eindeutig möglich ist.



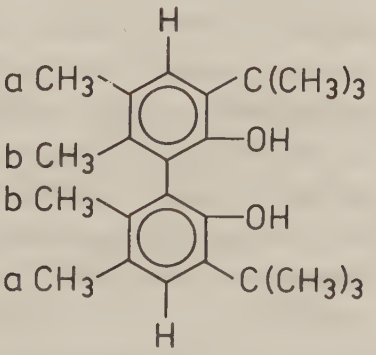
12



14



16



17

So sind im ^{1}H-NMR-Spektrum der Derivate von 17 immer folgende vier Signale zu beobachten:

a) für die t-Butylgruppe bei 1.4 - 1.5 ppm

b) für die Methylgruppe a bei 1.7 - 1.9 ppm

c) für die Methylgruppe b bei 2.2 - 2.3 ppm

d) für die aromatischen Protonen bei 7.1 - 7.2 ppm

Die Zuordnung der Signale der Methylgruppen ist hier durch Vergleich mit den Spektren des Isomeren 12 möglich, bei dem nur die Methylgruppe b in ortho-Stellung zur chiralen Achse vorhanden ist und bei dem gegenüber 17 ein Platztausch zwischen Methylgruppe und t-Butylrest erfolgt ist. Für die Derivate von 12 ergeben sich folgende Signallagen:

a) für t-Butyl 1.3 - 1.5 ppm

b) für Methyl b 2.2 ppm

c) für Methyl c 2.4 - 2.5 ppm

d) für Aryl-H 7.2 - 7.3 ppm

Man sieht, daß die Resonanzlage der t-Butyl-Protonen, der Protonen der Methylgruppe b und der aromatischen Protonen fast konstant geblieben ist. Dagegen ist das Signal bei ca. 1.8 ppm verschwunden und ein neues bei 2.4-2.5 ppm hinzugekommen, das der Methylgruppe c zuzuordnen ist. Diese Zuordnung der Resonanzen zu den Methylgruppen a und b wird durch einen Vergleich mit ^{1}H-NMR-Daten von MISLOW[224] bestätigt (vgl.[25]).

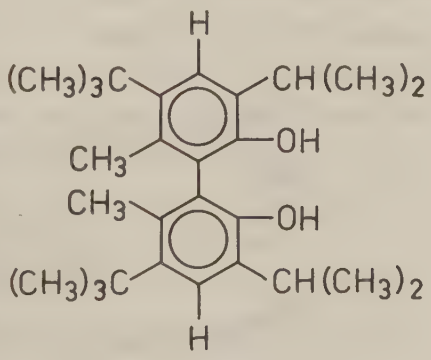
Auch die Derivate von Bp^4H_2 14 und Bp^6H_2 16 zeigen die Resonanzen der Methylgruppen a bzw. b (vgl. Tab. 43). Vergleicht man die Daten gemäß Tab. 43 mit den vorherigen Werten für 12 und 17 so erkennt man den Einfluß des Halogenatoms Cl in 14 bzw. Br in 16 auf die Lage der Resonanz des aromatischen Protons, die von

ca. 7.2 ppm in den nicht halogenierten Aromaten nach 7.5 - 7.6 ppm verschoben ist.

Derivate von	14	16
t-Butyl	1.4 - 1.6	---------
Methyl a:	---------	1.9 - 2.1
Methyl b:	2.1	2.2 - 2.4
Aryl-H:	7.5 - 7.6	7.5 - 7.6

Tab.43: Chemische Verschiebung ppm der Derivate von 14 und 16

Bei den Verbindungen von Bp^3H_2 13 kommen zu den Singuletts der Methyl- und t-Butylgruppen die Signale der Isopropylgruppe: ein Dublett und ein Septett. Die beiden Methylreste der prochiralen Isopropylgruppe werden durch die Wechselwirkung mit dem chiralen Biarylrest diastereotop[225,226], d.h. sie haben verschiedene Chemische Verschiebungen. Da der Unterschied der Chemischen Verschiebungen bei dem benutzten 60 MHz-Spektrometer in etwa gleich der Kopplungskonstante $^3J_{HH}$ von 7 Herz ist, beobachtet man eine früher als "Virtualtriplett"[226] bezeichnete Überlagerung der Dubletts. Die zentrierte Lage der Dubletts und des Septetts, sowie die Lage der anderen Resonanzen der Derivate von 13 sind:

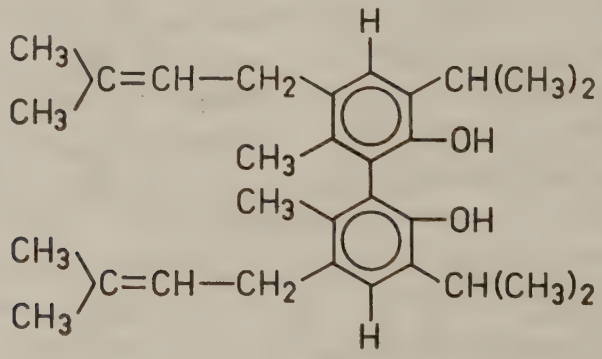


13

a) i-Propyl-CH_3	1.2 und 1.3 ppm	Dubletts
b) t-Butyl	1.4 - 1.5 ppm	
c) Methyl	2.1 - 2.2 ppm	
d) i-Propyl-H	3.6 ppm	Septett
e) Aryl-H	7.3 - 7.5 ppm	

Noch komplexer stellen sich die Spektren der Derivate von Bp^5H_2 18 dar. Hier kommen zu den Resonanzen der Isopropyl- und Methylsubstituenten noch die Signale der Dimethylallylgruppe. Im einzelnen sind folgende Signallagen und Aufspaltungen zu beobachten:

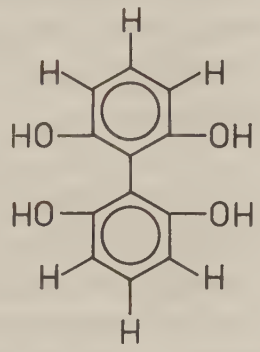
a) i-Propyl-CH_3	1.2 und 1.3 ppm	Dubletts	$^3J_{HH}$ = 7 Hz
b) Allyl-CH_3	1.8 ppm	Singulett	
c) Methyl	2.0 ppm	Singulett	
d) Allyl-CH_2	3.3 ppm	Dublett	$^3J_{HH}$ = 6 Hz
e) i-Propyl-H	3.7 ppm	Septett	$^3J_{HH}$ = 7 Hz
f) Allyl-CH	5.3 ppm	Multiplett	
g) Aryl-H	7.2 ppm	Singulett	



18

Das Wasserstoffatom an der allylischen Doppelbindung koppelt außer mit der benachbarten CH_2-Gruppe auch geringfügig mit den Methylgruppen des Allylrestes. Das führt zu einer Verbreiterung des Signals dieser Methylgruppen und zu einer nicht separierbaren Multiplettierung der Resonanz des H-Atoms.

Bei den Derivaten von Bp^7H_2 21 ist die einzige charakteristische Signallage die des Multipletts der aromatischen Protonen um 7.3 ppm.



21

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Chemische Verschiebungen der Protonen gleicher Substituenten des Biarylsystems nur dann identisch sind, wenn in den besprochenen Verbindungen die Phosphatgruppierung eine C_{2v}-Mikrosymmetrie hat. Dies ist in den Komplexen und Salzen der Fall, wo diese als $O_2PS_2^-$-Einheit vorliegt. Auch bei den Säuren BpP(S)SH ist die Störung der Symmetrie zu gering, um einen merklichen Unterschied der Chemischen Verschiebung und damit eine Aufspaltung der Signale zu verursachen. Dagegen treten in den ^{1}H-NMR-Spektren der Säurechloride BpP(S)Cl und der Ester BpP(S)SR Aufspaltungen der Signale gleicher Substituenten an den beiden Arylringen auf. Dies ist besonders deutlich bei den Resten in ortho-Stellung zum Sauerstoff (z.B. t-Butyl bei Bp^1/Bp^4 oder Methyl bei Bp^2).

Alle beschriebenen Resonanzen mit Ausnahme der der aromatischen Protonen erfahren eine weitere Aufspaltung, wenn zwei oder mehr

Biarylsysteme im Molekül Anlaß zur Bildung von Diastereomeren geben, wie dies bei den Komplexen und Disulfanen der Fall ist. Das gleiche geschieht, wenn andere chirale Zentren, z.B. bei den s-Butyl-, Tetrahydropyranyl- und Norbornylestern, zur Diastereomerenbildung führen. Diese Aufspaltung bewirkt meist nur eine Signalverbreiterung, führt aber bei den Methylgruppen b in ortho-Stellung zur chiralen Achse oftmals zu zwei separierten Resonanzen.

Die genauen Lagen und Aufspaltungen der einzelnen ^{1}H-NMR-Resonanzen sind im Kap. 9.2 bei den jeweiligen Verbindungen aufgeführt. Da die Chemische Verschiebung aller dieser Protonen sich als weitgehend unabhängig von Lösungsmittel und Konzentration erwies, wurde im experimentellen Teil auf eine Angabe der Konzentration, die üblicherweise zwischen 5% und 10% lag, verzichtet.

Dieser Sachverhalt gilt jedoch nicht für die aciden SH-Protonen der Säuren BpP(S)SH und die OH-Protonen der Biphenole BpH_2. Deren Lage erwies sich als stark abhängig von der Konzentration und der Polarität des Lösungsmittels und variierte in beiden Fällen von 3-5 ppm.

7 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren aller hier beschriebenen Verbindungen sind äußerst bandenreich. Deshalb wäre eine Zuordnung der einzelnen Absorptionen zu bestimmten Schwingungen zu unsicher. Während auf der Basis von Normalkoordinatenanalysen, z.B. an Bis-(dimethyldithiophosphato)nickel(II) und Bis(diethyldithiophosphato)nickel(II) von FERNANDO[227] bzw. $[(C_3H_7O)(C_2H_5)PS_2]_2Ni$ von HAIDUC[228], bei Dithiophosphatoverbindungen häufig eine Zuordnung der P-O-, P=S-, P-S- sowie der Metall-S-Schwingungen möglich ist, liegen bei den hier beschriebenen Verbindungen jeweils mehrere Banden im Erwartungsbereich obiger Absorptionen, die eine eindeutige Zuordnung nicht gestatten.

Eine teilweise Zuordnung anhand empirischer Gruppenfrequenzen ist trotzdem durchführbar. So zeigen alle Verbindungen im Bereich der Deformationsschwingungen von Methyl-H-Atomen (um 1400 cm^{-1}) ein für die unterschiedlich substituierten Biphenyle jeweils typisches Bild. Die für das Substitutionsmuster des Aromaten charakteristischen[229] Kombinationsbanden zwischen 2000 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} sind in den IR-Spektren der Biphenole mehr oder weniger stark ausgeprägt vorhanden, fehlen aber in den meisten Spektren der Derivate und Komplexe.

Nach ALLEN und COLCLOUGH[230] werden für die S-H-Valenzschwingung der P(S)SH-Gruppe zwei Banden geringer Intensität beobachtet: eine scharfe Absorption bei 2560 cm^{-1} für die freie und eine breite bei ca. 2400 cm^{-1} für die assoziierte S-H-Gruppe. Letztere tritt in den Spektren von KBr-Preßlingen der meisten

Verbindungen BpP(S)SH nur äußerst schwach in Erscheinung oder fehlt völlig. Im Bereich der S-H-Valenzschwingung freier S-H-Gruppen weisen sie dafür zwei Banden, nämlich bei ca. 2580 cm^{-1} und 2530 cm^{-1}, auf. Interessanterweise liegen die Verhältnisse im Fall der Säuren $Bp^6P(S)SH$ und $Bp^7(PSSH)_2$ genau umgekehrt. Sie zeigen lediglich die breite Bande assoziierter Moleküle. Offenbar bilden also nur sie im festen Zustand starke Wasserstoffbrücken aus (vgl. auch Lit.[209,233]).

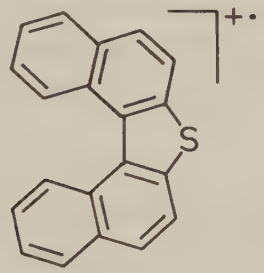
Auch die Metall-S-Valenzschwingungen der untersuchten Komplexe lassen sich durch die isolierte Lage am langwelligen Ende des IR-Meßbereiches[227,228,231-232] (bei ca. 300 cm^{-1}) meist identifizieren.

Die vollständige Auflistung der beobachteten IR-Banden aller hier erstmalig beschriebenen Verbindungen erfolgt im Anhang dieser Arbeit. Die IR-Spektren der optisch aktiven Verbindungen sind in der Regel mit denen der racemischen Derivate weitgehend identisch, so daß auf ihre Tabellierung verzichtet wurde.

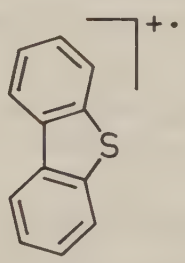
8 Massenspektrometrie

8.1 Allgemeines

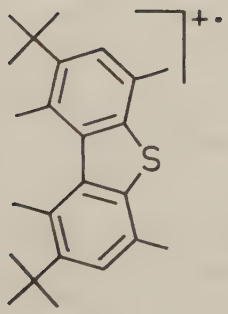
In den EIMS-Spektren der Biphenylylendithiophosphorsäure und ihrer Derivate[234] bzw. in denen der O,O'-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)dithiophosphorsäure sowie deren Derivate[23] tritt mit hoher Intensität ein Fragment auf, dem die Thiophenstruktur 56 bzw. 57 zugeordnet werden kann. Im Falle der hier beschriebenen Verbindungen finden sich entsprechende Ionen nur in den Spektren der Derivate von $Bp^2P(S)SH$, $Bp^6P(S)SH$ und $Bp^7(PSSH)_2$, denen demgemäß die Strukturen 58, 59 und 60 zukommen.



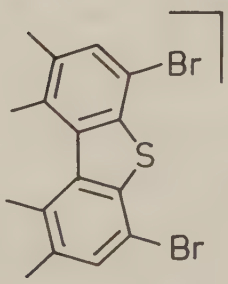
56



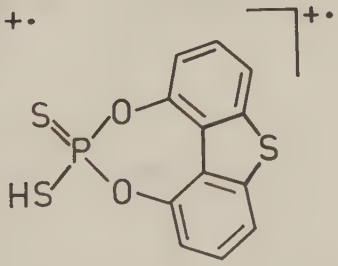
57



58



59



60

Bei den Estern BpP(S)S-sec-Butyl, BpP(S)S-Norbornyl und BpP(S)S-Tetrahydropyranyl ist der wichtigste Fragmentierungsweg die Abspaltung der Alkene Buten, Norbornen und Dihydropyran. Die daraus resultierenden $BpP(S)SH^{+\cdot}$-Radikale stellen meist den Basispeak dar.

Die gleichen Basispeaks $BpP(S)SH^{+\cdot}$ finden sich auch in den Spektren der Disulfane, während deren Molekülionen meist nicht oder nur in sehr geringer Intensität auftreten.

Im folgenden werden die Massenspektren der Verbindungen durch Angabe des Molekülions (sofern vorhanden), falls möglich mit Isotopenmuster, des Basispeaks und charakteristischer Fragmentionen in der Form m/z (I) charakterisiert. Die Intensität I ist als relative Intensität auf den Basispeak (I = 100) bezogen und wird in Prozent angegeben.

Die Aufnahmebedingungen der Elektronenstoßionisations-Massenspektren werden durch Angabe der Ionisierungsenergie [eV], des Emissionsstrom [µA], der Quellentemperatur (QT) und der Probentemperatur (PT) in °C beschrieben.

8.2 Massenspektren

1) $Bp^1P(S)SH$ 22
70 eV / 60 µA / QT 200 / PT 115
450 (12) $M^{+\cdot}+2$ 449 (27) $M^{+\cdot}+1$ 448 (94) $M^{+\cdot}$
377 (100)

2) $(Bp^1P(S)S)_2$ 49a
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 180
898 (10) $M^{+\cdot}+4$ 897 (22) $M^{+\cdot}+3$ 896 (36) $M^{+\cdot}+2$
895 (63) $M^{+\cdot}+1$ 894 (100) $M^{+\cdot}$

3) Bp^1PSCl 52a
70 eV / 60 µA / QT 230 / PT 125
453 (11) $M^{+\cdot}+3$ 452 (40) $M^{+\cdot}+2$ 451 (27) $M^{+\cdot}+1$
450 (99) $M^{+\cdot}$ 435 (100)

4) $Bp^1P(S)S$-sec-Butyl 53a
70 eV / 60 °A / QT 210 / PT 110
505 (7) $M^{+\cdot}+1$ 504 (20) $M^{+\cdot}$ 448 (100) $BpP(S)SH^{+\cdot}$

5) $Bp^1P(S)S$-THP 54a
70 eV / 60 µA / QT 190 / PT 125
kein $M^{+\cdot}$ 448 (60) $BpP(S)SH^{+\cdot}$ 377 (100)

6) $Bp^1P(S)S$-Norbornyl 55a
70 eV / 60 µA / QT 190 / PT 150
544 (7) $M^{+\cdot}+2$ 543 (17) $M^{+\cdot}+1$ 542 (48) $M^{+\cdot}$
448 (64) $BpP(S)SH^{+\cdot}$ 416 (100)

7) $Bp^2P(S)SH$ 3
70 eV / 60 µA / QT 200 / PT 170
450 (11) $M^{+\cdot}+2$ 449 (28) $M^{+\cdot}+1$ 448 (100) $M^{+\cdot}$

8) $(Bp^2P(S)S)_2$ 49b
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 240
kein $M^{+\cdot}$ 448 (100) $BpP(S)SH^{+\cdot}$ 433 (87)

9) $Bp^2P(S)Cl$ 52b
70 eV / 60 µA / QT 200 / PT 175
453 (12) $M^{+\cdot}+3$ 452 (40) $M^{+\cdot}+2$ 451 (30) $M^{+\cdot}+1$
450 (92) $M^{+\cdot}$ 435 (100)

10) $Bp^2P(S)S$-sec-Butyl 53b
70 eV / 60 µA / QT 190 / PT 110
505 (5) $M^{+\cdot}+1$ 504 (16) $M^{+\cdot}$ 448 (100)

11) $Bp^2P(S)S$-THP 54b
70 eV / 60 µA / QT 190 / PT 85
kein $M^{+\cdot}$, kein $BpP(S)SH^{+\cdot}$
352 (71) Thiopheniumion 60 337 (100)

12) $Bp^2P(S)S$-Norbornyl 55b
70 eV / 60 µA / QT 190 / PT 150
543 (9) $M^{+\cdot}+1$ 542 (24) $M^{+\cdot}$ 448 (100) $BpP(S)SH^{+\cdot}$
416 (73)

13) $Bp^3P(S)SH$ 4
70 eV / 60 µA / QT 200 / PT 145
506 (15) $M^{+\cdot}+2$ 505 (35) $M^{+\cdot}+1$ 504 (100) $M^{+\cdot}$

14) $(Bp^3P(S)S)_2$ 49c
70 eV / 60 µA / QT 250 / PT 250
kein $M^{+\cdot}$ 504 (94) $BpP(S)SH^{+\cdot}$ 502 (100)

15) $Bp^3P(S)SCl$ 52c
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 150
509 (12) $M^{+\cdot}+3$ 508 (44) $M^{+\cdot}+2$ 507 (31) $M^{+\cdot}+1$
506 (100) $M^{+\cdot}$

16) $Bp^3P(S)S$-sec-Butyl 53c
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 130
561 (5) $M^{+\cdot}+1$ 560 (13) $M^{+\cdot}$ 504 (100) $BpP(S)SH^{+\cdot}$

17) $Bp^3P(S)S$-Norbornen 55c
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 140

600 (7) $M^{+\cdot}+2$ 599 (16) $M^{+\cdot}+1$ 598 (41) $M^{+\cdot}$
503 (100) 472 (54) 438 (58)

18) $Bp^4P(S)SH$ 7
70 eV / 60 µA / QT 250 / PT 150
493 (4) $M^{+\cdot}+5$ 492 (20) $M^{+\cdot}+4$ 491 (20) $M^{+\cdot}+3$
490 (77) $M^{+\cdot}+2$ 489 (27) $M^{+\cdot}+1$ 488 (100) $M^{+\cdot}$
417 (100)

19) $(Bp^4P(S)S)_2$ 49d
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 180
979 (10) $M^{+\cdot}+5$ 978 (28) $M^{+\cdot}+4$ 977 (15) $M^{+\cdot}+3$
976 (40) $M^{+\cdot}+2$ 975 (10) $M^{+\cdot}+1$ 974 (25) $M^{+\cdot}$
488 (73) $BpP(S)SH^{+\cdot}$ 422 (100)

20) $Bp^5P(S)SH$ 6
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 170
530 (23) $M^{+\cdot}+2$ 529 (44) $M^{+\cdot}+1$ 528 (100) $M^{+\cdot}$

21) $(Bp^5P(S)S)_2$ 49e
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 120
kein $M^{+\cdot}$ 528 (100) $BpP(S)SH^{+\cdot}$ 473 (49)

22) $Bp^6P(S)SH$ 8
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 180
498 (6) $M^{+\cdot}+6$ 497 (12) $M^{+\cdot}+5$ 496 (57) $M^{+\cdot}+4$
495 (21) $M^{+\cdot}+3$ 494 (100) $M^{+\cdot}+2$ 493 (12) $M^{+\cdot}+1$
492 (50) $M^{+\cdot}$ 398 (38) Thiophen.

23) $(Bp^6P(S)S)_2$ 49f
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 240
988 (5) $M^{+\cdot}+6$ 986 (6) $M^{+\cdot}+4$ 984 (4) $M^{+\cdot}-2$
494 (100) $BpP(S)SH^{+\cdot}$ 415 (65) 398 (66) Thiophen.

24) $Bp^7(PS_2)_2^{--}(NH_4^+)_2$ 24
70 eV / 60 µA / QT 180 / PT 170
kein $M^{+\cdot}$ 406 (38) $Bp(PSSH)_2^{+\cdot}$
309 (72) Thiophen. 293 (100)

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Schmp. Büchi SMP-20
Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

DTA/TG Vakuum-Thermoanalyzer TA 1, Mettler Instrumente AG
Schmelzpunkte ergeben sich aus endothermen DTA-Signalen; Schmelzpunkte unter Zersetzung (durch (Z) gekennzeichnet) aus endothermen DTA-Peaks gefolgt von einem plötzlichen Masseverlust laut TG-Messung; Zersetzungspunkte ((*) angegeben ist der Beginn der Zersetzung) entsprechen exothermen DTA-Peaks bei gleichzeitigem Massenverlust.

x_{mol} Die Molsuszeptibilitäten wurden mit einem Magneten B-E 10, Bruker-Physik, und der Mikrowaage 4107, Sartorius, nach GOUY oder FARADAY bestimmt; Pascal-Korrekturen gemäß FIGGIS und LEWIS[235].

HPLC Analytische Trennung:
Perkin-Elmer Series 4 LC
Detektor Perkin-Elmer LC 85
Integrator Perkin-Elmer LCI 100
Präparative Trennung:
DuPont Instruments 870 Chromatographic Pump
RCT Thomachrom UV-Detektor III, 280 nm
Fraktionssammler Gilson CPR Ref 45500

IR Perkin-Elmer 283
Alle Substanzen wurden als KBr-Preßling vermessen.
Abkürzungen: vs= sehr stark / s= stark / m= mittel / w= schwach / br= breit

UV-VIS Perkin-Elmer Lambda 5
Alle Messungen wurden an Lösungen in $CHCl_3$ durchgeführt, Remissionsspektren in Reinsubstanz gegen Bariumsulfat als Weißstandard vermessen.

Molmasse Nichtionische Verbindungen:
Dampfdruckosmometer Knauer, Lösungsmittel Toluol 45°C
Ammoniumsalze:
Titration mit 1 n NaOH, Konduktometer E 527 Metrohm

MS Varian Mat 311 A

ORD Polarimeter 241 MC, Perkin-Elmer
Lampen: Hg-Dampf / Iod-Quarz / Deuterium
Küvetten: 1.000 / 0.500 / 0.100 / 0.020 / 0.005 dm
Drehwerte im experimentellen Teil als molare Drehung [M] in $[°\cdot l\cdot mol^{-1}\cdot m^{-1}]$ bei der Wellenlänge mit der größten Meßgenauigkeit; wenn keine Wellenlänge angegeben ist, handelt es sich um die Na_D-Linie. Die Lage der Cottoneffekte (Tabellen im allg. Teil) wurde durch grafische Auswertung der ORD-Kurve bestimmt.

^1H-NMR R-24 B, Hitachi Perkin-Elmer 60 MHz, Bezug TMS
positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung
Abkürzungen: s= Singulett / d= Dublett / t= Triplett
q= Quartett / h= Septett / mc= Multiplett zentriert
Alle Messungen in $CDCl_3$, wenn nicht anders angegeben.

^{31}P-NMR HX 90 R, Bruker-Physik, 90 MHz, Bezug 85%ige H_3PO_4
positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung
Alle Spektren, wenn nicht anders angegeben, sind protonenentkoppelt aufgenommen worden.

EPR Konsole ER 200 D, Bruker- Physik
Magnet B-MN C5 EPR
Mikrowelle ER 041 MR, X-Band
Alle Messungen in Toluol, c = 10^{-3} mol/l

ΔH Kalorimeter 1250, Tronac
Kompensationsschreiber TO 2NI-A, Tohshin Electron

C/H/N Bestimmung der Elemente C, H, N:
Perkin-Elmer Analyzer 263

Die übrigen Elemente wurden nach Parr-Bombenaufschluß wie folgt bestimmt:

Phosphor	$Mg_2P_2O_7$ grav.
Schwefel	$BaSO_4$ grav.
Chlor	argentometr.
Chrom	iodometrisch
Kobalt	$Co(C_5H_5N)_4(SCN)_2$ grav.
Nickel	Fällung mit Diacetyldioxim, grav.
Kupfer	$Cu(C_5H_5N)_2(SCN)_2$ grav.
Palladium	Fällung mit Diacetyldioxim, grav.
Indium	In_2O_3 grav.
Thallium	TlI grav.

9.2 Darstellung der Verbindungen

Es folgen die Vorschriften zur Darstellung der hier erstmalig beschriebenen Verbindungen, sowie Literaturvorschriften die modifiziert wurden. Die Verbindungen: $Bp^1P(S)SH$ 22, $Bp^1PS_2^-NH_4^+$ 23a, $Bp^1PS_2^-MBA^+$ 25a, $(Bp^1PS_2)_2Ni$ 29a und $(Bp^1P(S)S)_2$ 49a wurden gemäß Lit.[25] dargestellt.

9.2.1 Phenole

9.2.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Friedel-Crafts-Alkylierung von 2,5-Dimethylphenol, 3,4-Dimethylphenol, Thymol und 4-Chlor-3-methylphenol (modifizierte Literaturvorschrift[236])

Zu einer Lösung von 1.0 mol des Phenols und 96.3 g (1.3 mol) t-Butanol in 400 ml Eisessig werden langsam 130 g (1.3 mol) Schwefelsäure unter Rühren zugetropft. Man läßt die Lösung über Nacht stehen, versetzt sie dann mit 1l H_2O und extrahiert mit Toluol. Dieses wird nach mehrmaligem Ausschütteln mit 5%iger KOH und Trocknung mit $MgSO_4$ eingeengt und der Rückstand im Vak. destilliert, wobei das Produkt als farbloses Öl gewonnen wird, das nach kurzer Zeit kristallin erstarrt.

1) 2-t-Butyl-4,5-dimethylphenol
Ausb. 93% (Lit.[25] 54%), Schmp. 46°C (Lit.[60] 43°-46°C)
Sdp. 142°C / 19 mbar (Lit.[25] 70°C / 0.06 mbar)
δ_H = t-Butyl 1.40 (s), Methyl 1.80 (s), Methyl 2.25 (s), OH 4.85 (s), H-6 6.45 (s), H-3 7.00 (s)

2) 4-t-Butyl-2,5-dimethylphenol
Ausb. 74%, Schmp. 68°C, Sdp. 145°-146°C / 19 mbar
δ_H = t-Butyl 1.25 (s), Methyl 2.05 (s), Methyl 2.30 (s), OH 5.00 (s), H-6 6.35 (s), H-3 6.90 (s)

3) 4-t-Butyl-5-methyl-2-i-propylphenol
Ausb. 87%, Schmp. 74°C, Sdp. 150°-152°C / 19 mbar
δ_H = i-Propyl 1.15 (d), t-Butyl 1.25 (s), Methyl 2.30 (s), i-

Propyl 3.10 (h), OH 4.75 (s), H-6 6.40 (s), H-3 7.10 (s)

4) 2-t-Butyl-4-chlor-5-methylphenol
Ausb. 60%, Schmp. 77°C, Sdp. 136°C / 19 mbar
δ_H = t-Butyl 1.25 (s), Methyl 2.05 (s), OH 5.00 (s), H-6 6.25 (s), H-3 7.15 (s)

9.2.1.2 4-Dimethylallyl-5-methyl-2-i-propylphenol (modifizierte Vorschrift nach Literatur[62])

a) Thymol-dimethylallylether
Zu einer Mischung aus 12.0 g (80 mmol) Thymol, 5.1 g (90 mmol) KOH, 65 ml Dimethylformamid und 7 ml H_2O werden bei 60°-70°C Badtemperatur unter Rühren 12.5 g (84 mmol) Dimethylallylbromid zugetropft. Nach 3h läßt man das Gemisch abkühlen, gießt es in ca.300 ml H_2O und extrahiert das Produkt in Ligroin (60°-80°C). Der Extrakt wird zweimal mit Claisenlauge (350 g KOH,250 g H_2O, 900 g Methanol) ausgeschüttelt, mit $MgSO_4$ getrocknet, eingeengt und im Vak. destilliert.
farbloses Öl, Ausb. 11.2 g (64%), Sdp. 73°-75°C / 0.1 mbar
δ_H (pur) = i-Propyl 0.8 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), Allyl-CH_3 1.20 (s) und 1.25 (s), Methyl 1.80 (s), i-Propyl 3.00 (h, $^3J_{HH}$ = 6 Hz), O-CH_2 4.00 (d, $^3J_{HH}$ = 6 Hz), -CH= 5.10 (t, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), H_{ar} 6.35 (mc)

b) Claisenumlagerung
11 g Dimethyallylether aus a) werden mit 15 ml Diethylanilin 4 h unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird nach Abkühlen in Ligroin (60°-80°C) aufgenommen, mit 10%iger Schwefelsäure sowie Wasser ausgeschüttelt und das umgelagerte Phenol mit Claisenlauge extrahiert. Den Extrakt gießt man unter Eiskühlung in ca. 400 ml H_2O und bringt die Lösung mit verdünnter Salzsäure auf pH 8. Nun kann das Produkt mit Ligroin (60°-80°C) extrahiert werden, das nach Trocknen mit $MgSO_4$ und Einengen im Vak. destilliert wird.
farbloses Öl, Ausb. 9.24 g (84%), Sdp. 96°C / 0.02 mbar
δ_H (pur) = i-Propyl 0.75 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), Allyl-CH_3 1.20 (s),

Methyl 1.65 (s), CH_2 2.75 (d, $^3J_{HH}$ = 6 Hz), i-Propyl 3.00 (h, tw. überdeckt von CH_2), -CH= 4.75 (t, $^3J_{HH}$ = 6 Hz), OH 5.35 (s), H-6 5.90 (s), H-3 6.50 (s)

9.2.1.3 2-Brom-4,5-dimethylphenol

Aus 3,4-Dimethylphenol nach Lit.[237], Ausb. 60%, Schmp. 78°C

δ_H = CH_3 2.05 (s), OH 5.25 (s), H-6 6.70 (s), H-3 7.10 (s)

9.2.2 Biphenole

9.2.2.1 Allgemeine Vorschrift zur oxidativen Kopplung Darstellung der Biphenole Bp^1H_2 - Bp^6H_2 (modifizierte Vorschrift nach Lit.[57])

Zu 0.5 mol des Phenols, gelöst in 200 ml Methanol, tropft man unter kräftigen Rühren 164.7 g (0.5 mol) Kaliumhexacyanoferrat-(III) in 600 ml 10%iger Natronlauge. Dann wird die wäßrige Phase vom plastischen Produkt abdekantiert, das in Toluol aufgenommen und mehrmals mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt wird. Nach Einengen der Lösung wird nicht umgesetztes Ausgangsprodukt im Vak. abdestilliert und der glasartige Rückstand aus Heptan umkristallisiert. Lediglich Bp^5H_2 fällt beim Einengen als hochviskoses Öl an.

1) Bp^1H_2 17
Ausb. 80% (Lit.[25] 45%), Schmp.165°C (Lit.[60] 165°-166°C)
δ_H = t-Butyl 1.45 (s), Methyl 1.85 (s), Methyl 2.30 (s), OH 4.85 (s), H_{ar} 7.15 (s)

2) Bp^2H_2 12
Ausb. 70%, Schmp. 153°C
δ_H = t-Butyl 1.30 (s), Methyl 1.95 (s), Methyl 2.10 (s), OH 4.35 (s,br), H_{ar} 7.20 (s)

3) Bp^3H_2 13
Ausb. 92%, Schmp. 107°C
δ_H = i-Propyl 1.00 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), t-Butyl 1.20 (s), Methyl 1.80 (s), i-Propyl 3.00 (h, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), OH 4.30 (s), H_{ar} 7.10 (s)

4) Bp^4H_2 14
Ausb. 55%, Schmp. 155°C
δ_H = t-Butyl 1.30 (s), Methyl 1.90 (s), OH 4.80 (s), H 7.35 (s)

5) Bp^5H_2 18
Ausb. 90%, viskoses öl
δ_H = i-Propyl 1.10 und 1.20 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), Allyl-CH_3 1.60

(s), Methyl 2.15 und 2.20 (s), CH_2 3.20 (d, $^3J_{HH}$ = 6 Hz), i-Propyl 3.2 (h, tw. überdeckt von CH_2), OH und -CH= 5.10 (mc), H_{ar} 7.00 (s)

6) Bp^6H_2 16
Ausb. 60%, Schmp. 163°-166°C
δ_H = Methyl 1.80 (s), Methyl 2.20 (s), OH 5.10 (s), H 7.35 (s)

9.2.2.2 Alternative Darstellung von Bp^6H_2 aus Bp^1H_2 (modifizierte Vorschrift nach Lit.[239])

Zu einer Suspension von 2 g Eisenpulver (ferrum reductum) in einer Lösung aus 35.4 g (100 mmol) Bp^1H_2 in 100 ml CCl_4 tropft man 32.0 g (200 mmol) Brom in der Siedehitze. Nach 1h wird filtriert, das Filtrat eingeengt und der Rückstand aus Ligroin (100°-140°C) umkristallisiert.
Ausb. 31.0 g (78%), braune würfelförmige Kristalle
Schmp. 165°-166°C, δ_H siehe oben

9.2.2.3 Darstellung von Bp^7H_4 21 nach Lit.[66]
Ausb. 59% (Lit. 70%), Schmp. 164°C (Lit. 191°-192°C)
δ_H = OH 4.50 (s), H_{ar} 7.00 (mc)

9.2.3 Säurechloride BpP(S)Cl

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Bp^nH_2 (n=1-3) mit $PSCl_3$
Eine Lösung von 15 mmol BpH_2, 17 g (100 mmol) $PSCl_3$ und 16 g (200 mmol) Pyridin in 100 ml Chlorbenzol wird unter Stickstoff 2h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Pyridinhydrochlorids, Einengen des Filtrats und Umkristallisieren des Rückstandes aus Heptan erhält man farblose Kristalle.

1) $Bp^1P(S)Cl$ 52a
Ausb. 75%, Schmp. 236°C (Lit.[25] 227.5°C)

$C_{24}H_{32}ClO_2PS$ (451.0)	Ber.	P	6.87	S	7.11	Cl	7.86
	Gef.	P	6.93	S	7.12	Cl	7.78

Molmasse: 459 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 66.11 (s)
δ_H = t-Butyl 1.45 (s) und 1.50 (s), Methyl 1.80 (s) und 1.85 (s), Methyl 2.25 (s), H_{ar} 7.15 (s)

2) $Bp^2P(S)Cl$ 52b
Ausb. 68%, Schmp. 253°C

$C_{24}H_{32}ClO_2PS$ (451.0)	Ber.	P	6.87	S	7.11	Cl	7.86
	Gef.	P	6.81	S	7.01	Cl	7.94

Molmasse: 464 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 69.76 (s)
δ_H = t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.15 (s), Methyl 2.35 (s) und 2.45 (s), H_{ar} 7.25 (s)

3) $Bp^3P(S)Cl$ 52c
Ausb. 67%, Schmp. 246°C

$C_{28}H_{40}ClO_2PS$ (507.1)	Ber.	P	6.11	S	6.32	Cl	6.99
	Gef.	P	6.06	S	6.33	Cl	7.05

Molmasse: 500 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 69.46 (s)
δ_H = i-Propyl 1.30 und 1.40 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), t-Butyl 1.60 (s), Methyl 2.30 (s), i-Propyl 3.60 (h, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), H_{ar} 7.40 (s)

9.2.4 Umsetzung der Biphenole mit P_4S_{10}

9.2.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der $Bp^nP(S)SH$ (n = 2,3,4,6)

Stöchiometrische Mengen BpH_2 und P_4S_{10} werden in einem Stickstoffstrom bei 180°-200°C zusammengeschmolzen. Wenn die Reaktionsmischung nach ca. 30 min bei dieser Temperatur wieder erstarrt, läßt man abkühlen, kristallisiert aus Heptan um und trocknet das Produkt im Vak. über P_4O_{10}. Ausb. ca. 70%
Eine zusätzliche Menge Säure in Form ihres Ammoniumsalzes $BpPS_2^- NH_4^+$ erhält man, indem man in die Mutterlauge NH_3-Gas einleitet und das hierbei ausfallende Salz aus Toluol umkristallisiert. Dadurch erhöhen sich die Gesamtausbeuten auf ca. 80%.

1) $Bp^2P(S)SH$ 3
Schmp. 237°C
$C_{24}H_{33}O_2PS_2$ (448.6) Ber. P 6.90 S 14.29
Gef. P 6.82 S 14.13
Molmasse: 491 (osmometr. c = 1.486 10^{-2} mol/kg)
δ_P ($CHCl_3$) = 90.57 (s)
δ_H = t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.15 (s), Methyl 2.40 (s), SH 3.10 (s), H_{ar} 7.25 (s)

2) $Bp^3P(S)SH$ 4
Schmp. 231°-233°C
$C_{28}H_{41}O_2PS_2$ (504.7) Ber. P 6.14 S 12.71
Gef. P 6.09 S 12.59
Molmasse: 530 (osmometr. c = 1.869 10^{-2} mol/kg)
δ_P ($CHCl_3$) = 88.54 (s)
δ_H = i-Propyl 1.25 und 1.35 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), t-Butyl 1.45 (s), Methyl 2.20 (s), SH 3.50 (s), i-Propyl 3.55 (h, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), H_{ar} 7.40 (s)

3) $Bp^4P(S)SH$ 7
Schmp. 216°-217°C
$C_{22}H_{27}Cl_2O_2PS_2$ (489.5) Ber. P 6.33 S 13.10
Gef. P 6.30 S 12.92
Molmasse: 551 (osmometr. c = 1.420 10^{-2} mol/kg)

δ_P ($CHCl_3$) = 88.34 (s)
δ_H = t-Butyl 1.50 (s), Methyl 2.00 (s), SH 2.90 (s), H 7.60 (s)

4) $Bp^6P(S)SH$ 8
Schmp. 225°-227°C
$C_{16}H_{15}Br_2O_2PS_2$ (494.2) Ber. P 6.27 S 12.98
Gef. P 6.24 S 12.82
Molmasse: 519 (osmometr. c = 1.785 10^{-2} mol/kg)
δ_P ($CHCl_3$) [ppm] = 91.70 (s)
δ_H = Methyl 1.90 (s), Methyl 2.25 (s), SH 2.60 (s), H 7.50 (s)

9.2.4.2 $Bp^7(PSSH)$ 5
4.36 g (20 mmol) Bp^7H_4 und 4.44 g (10 mmol) P_4S_{10} werden in 50 ml Chlorbenzol unter Stickstoff 2h zum Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt in weißen Nadeln aus.
Ausb. 68%, Schmp. 320°C*
$C_{12}H_8O_4P_2S_4$ (406.4) Ber. P 15.24 S 31.56
Gef. P 15.18 S 31.78
Molmasse: 402 (acidimetr.)
δ_P (Isopropanol) = 82.65 (s)
δ_H = SH, 3.00 (s,br), H_{ar} 7.30 (mc)

9.2.4.3 $Bp^5P(S)SH$ 6
Eine Lösung von $Bp^5PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ (s. 9.2.4.4) in Toluol wird mit wenigen ml HCl-Gas gesättigten Ethanols unter Eiskühlung einige min gerührt und dann zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit Heptan aufgeschlämmt, wobei 6 in Lösung geht. Nach Abziehen des Heptans wird aus Ethanol umkristallisiert.
Ausb. 75%, Schmp. 162°-166°C
$C_{30}H_{41}O_2PS_2$ (528.8) Ber. P 5.86 S 12.13
Gef. P 5.80 S 12.02
Molmasse: 549 (osmometr. c = 2.011 10^{-2} mol/kg)
δ_P ($CHCl_3$) = 94.84
δ_H = i-Propyl 1.15 und 1.25 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), CH_3-Allyl 1.75 (s), Methyl 1.95 (s), SH 2.65 (s,br), CH_2 und i-Propyl-H 3.35 (mc), =CH- 5.25 (mc), H_{ar} 7.10 (s)

9.2.4.4 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tributylammoniumsalze $Bp^{n}PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ (n = 2,5,6)

Eine Lösung von BpH_2 wird mit der stöchiometrischen Menge P_4S_{10} und einem 10%igen Überschuß Tri-n-butylamin in Chlorbenzol unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt, bis das P_4S_{10} vollständig umgesetzt ist. Nun engt man die klare Lösung zur Trockne ein und kristallisiert aus Ligroin (100°-140°C) um.

1) $Bp^{2}PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ 23b

Ausb. 88%, Schmp. 128°-131°C

$C_{36}H_{60}NO_2PS_2$ (634.0) Ber. P 4.89 S 10.12
Gef. P 5.00 S 9.99

Molmasse: 653 (konduktometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 120.52 (s)

δ_H = C^4H_3 1.00 (t, $^3J_{HH}$ = 6 Hz), C^3H_2 1.40 (mc), t-Butyl 1.45 (s), C^2H_2 1.55 (mc), Methyl 2.20 (s), Methyl 2.55 (s), C^1H_2 3.20 (mc), H_{ar} 7.15 (s)

2) $Bp^{5}PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ 23f

Ausb. 55%, Schmp. 169°-173°C

$C_{42}H_{68}NO_2PS_2$ (714.1) Ber. P 4.34 S 8.98
Gef. P 4.39 S 9.00

Molmasse: 701 (konduktometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 119.20 (s)

δ_H = C^4H_3, C^3H_2, C^2H_2, Allyl-CH_3, Methyl, i-Propyl 1.3 (mc); C^1H_2, Allyl-CH_2, i-Propyl-H, 3.7 (mc); =CH- 5.4 (mc); H_{ar} 7.5 (s,br)

3) $Bp^{6}PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ 23g

Ausb. 68%, Schmp. 116°-119°C

$C_{28}H_{42}Br_2NO_2PS_2$ (679.6) Ber. P 4.56 S 9.44
Gef. P 4.50 S 9.39

Molmasse: 694 (konduktometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 123.60 (s)

δ_H = C^4H_3 0.95 (t, $^3J_{HH}$ = 6 Hz), C^3H_2, C^2H_2 1.6 (mc), Methyl 1.90 (s), Methyl 2.20 (s), C^1H_2 3.10 (mc), H_{ar} 7.45 (s)

9.2.4.5 $Bp^7(PS_2)_{2_7}^{--}$ $(HNbutyl_3^+)_2$ 24

4.36 g (20 mmol) Bp^7H_4, 4.44 g (10 mmol) P_4S_{10} und 7.41 g (40 mmol) Tri-n-butylamin werden in 50 ml Chlorbenzol 1 h unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt. Nach Einengen zur Trockne kristallisiert man den plastischen Rückstand aus Ethanol um und erhält das Produkt in weißen Nadeln.

Ausb. 11.6 g (75 %), Schmp. 215°C

$C_{36}H_{62}N_2O_4P_2S_4$ (777.1) Ber. P 7.97 S 16.50
Gef. P 7.91 S 16.29

Molmasse: 775 (konduktometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 130.17 (s)

δ_H = C^4H_3 1.00 (t, $^3J_{HH}$ = 6 Hz), C^3H_2, C^2H_2 1.4 (mc), C^1H_2 3.00 (mc), H_{ar} 7.60 (mc), NH 8.85 (mc,br)

9.2.5 Darstellung der NH_4^+-Salze

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der $Bp^nPS_2^-$ NH_4^+ (n = 2,3,4,6) In eine konzentrierte Lösung der Säure BpP(S)SH in Toluol wird bis zur vollständigen Fällung trockenes NH_3-Gas eingeleitet. Man wäscht die farblosen Kristalle mit Ligroin (30°-50°C) und trocknet im Vak.. Ausb. praktisch quantitativ

1) $Bp^2PS_2^-$ NH_4^+ 23c
Schmp. 268°-270°C
$C_{24}H_{36}NO_2PS_2$ (465.7) Ber. P 6.65 S 13.77
Gef. P 6.67 S 13.60
Molmasse: 480 (konduktometr.)
δ_P (Ethanol) = 122.96 (s)
δ_H (Aceton-d_6) = t-Butyl 1.05 (s), Methyl 1.75 (s), Methyl 2.05 (s), NH 4.20 (s), H_{ar} 6.90 (s)

2) $Bp^3PS_2^-$ NH_4^+ 23d
Schmp. 281°-286°C
$C_{28}H_{44}NO_2PS_2$ (521.8) Ber. P 5.94 S 12.29
Gef. P 5.99 S 12.41
Molmasse: 511 (konduktometr.)
δ_P (Ethanol) = 121.94 (s)
δ_H = i-Propyl 1.15 und 1.25 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.10 (s), i-Propyl 3.60 (h, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), NH 4.25 (s), H_{ar} 7.25 (s)

2a) $Bp^3PS_2^-$ $NH_4^+ \cdot 2\ (C_2H_5)_2O$
Schmp. 280°-285°C
$C_{36}H_{64}NO_3PS_2$ (654.0) Ber. P 4.74 S 9.81
Gef. P 4.84 S 10.00
δ_P (Ethanol) = 121.92 (s)
δ_H = i-Propyl und CH_3 1.1 (mc), t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.05 (s), CH_2 3.40 (q, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), i-Propyl 3.50 (h, tw. überdeckt), NH 6.35 (s,br), H_{ar} 7.25 (s)

3) $Bp^4PS_2^-$ NH_4^+ 23e
Schmp. 236°-238°C

$C_{25}H_{27}Cl_2NO_2PS_2$ (506.5) Ber. P 6.12 S 12.66
Gef. P 6.16 S 12.53

Molmasse: 517 (konduktometr.)
δ_P (Ethanol) = 120.63 (s)
δ_H = t-Butyl 1.50 (s), Methyl 1.95 (s), NH 6.40 (s), H 7.50 (s)

4) $\underline{Bp^6PS_2^-}$ $\underline{NH_4^+}$ $\underline{23h}$
Schmp. 302°C
$C_{16}H_{18}Br_2NO_2PS_2$ (511.3) Ber. P 6.06 S 12.54
Gef. P 6.00 S 12.31

Molmasse: 522 (konduktometr.)
δ_P (Ethanol) = 124.89 (s)
δ_H (Aceton-d_6) = Methyl 1.90 (s), NH 2.1 (s,br), Methyl 2.30 (s), H_{ar} 7.60 (s)

9.2.6 α-Methylbenzylammoniumsalze $Bp^nPS_2^-$ MBA^+ (n = 1-4,6)

9.2.6.1 Allgemeine Darstellungsvorschrift

Die MBA-Salze $Bp^nPS_2^-$ MBA^+ (n = 2,3,4,6) werden durch Zutropfen einer stöchiometrischen Menge α-Methylbenzylamin MBA zu einer konzentrierten Lösung von BpP(S)SH in Toluol erhalten. Die Fällung kann nach Stehen über Nacht durch Zusatz von Ligroin (60°-80°C) vervollständigt werden.
Farblose Kristalle, Ausb. prakt. quantitativ

1) $Bp^2PS_2^-$ MBA^+ 25b
Schmp. 97°-111°C
$C_{32}H_{44}NO_2PS_2$ (569.8) Ber. P 5.44 S 11.25
Gef. P 5.39 S 11.16
Molmasse: 578 (konduktometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 120.93 (s)
δ_H = t-Butyl 1.30 (s), CH_3 1.45 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), Methyl 2.05 (s), Methyl 2.65 (s), CH 4.10 (q, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), NH 5.10 (s,br), Phenyl und H_{ar} 7.20 (s,br)

2) $Bp^3PS_2^-$ MBA^+ 25c
Schmp. 265°-272°C
$C_{36}H_{52}NO_2PS_2$ (625.9) Ber. P 4.95 S 10.25
Gef. P 4.89 S 10.09
Molmasse: 614 (konduktometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 121.64 (s)
δ_H (Aceton-d_6) = i-Propyl 1.10 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), t-Butyl 1.35 (s), CH_3 1.40 (d, tw.verdeckt), Methyl 2.10 (s), NH 2.30 (s), Phenyl 7.25 (s), H_{ar} 7.30 (s)

3) $Bp^4PS_2^-$ MBA^+ 25d
Schmp. 214°-217°C
$C_{30}H_{39}Cl_2NO_2PS_2$ (611.7) Ber. P 5.06 S 10.48
Gef. P 5.02 S 10.42
Molmasse: 602 (konduktometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 120.32 (s)
δ_H = t-Butyl 1.45 (s), CH_3 1.45 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), Methyl 1.90 (s), NH 2.35 (s), CH 4.30 (q, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), Phenyl 7.15

(s), H_{ar} 7.25 (s)

4) $\underline{Bp^6PS_2^-}$ $\underline{MBA^+}$ $\underline{25e}$

Schmp. 272°-274°C

$C_{24}H_{26}Br_2NO_2PS_2$ (615.4) Ber. P 5.03 S 10.42
Gef. P 4.96 S 10.53

Molmasse: 639 (konduktometr.)

δ_P (Isopropanol) = 124.5 (s)

δ_H = CH_3 1.55 (mc), Methyl 1.85 (s), Methyl 2.20 (s), NH 3.35 (s), CH 4.50 (mc), Phenyl und H_{ar} 7.30 (mc)

9.2.6.2 Racematspaltung der $Bp^nPS_2^-$ MBA^+ (n = 1,2,3)

a) (RS)-$Bp^1PS_2^-$ (+)-MBA^+ bzw. (RS)-$Bp^1PS_2^-$ (-)-MBA^+

Eine warm gesättigte Lösung von $Bp^1PS_2^-$ MBA^+ in $CHCl_3$ wird nach Abkühlen mit dem gleichen Volumen Ligroin (100°-140°C) überschichtet und mehrere Tage im Kühlschrank in einem verschlossenen Gefäß belassen. Hierbei scheiden sich farblose Kristalle ab. Zur Erhöhung der Ausbeute beläßt man anschließend das Gefäß bei Raumtemperatur 1 d offen. Der Niederschlag wird mit Pentan gewaschen. Die Ausbeuten betragen ca. 35% der eingesetzten Salzmenge bei einer optischen Reinheit von 90% und mehr.

Das optisch reine Produkt erhält man hieraus durch erneutes Umkristallisieren aus $CHCl_3$, wobei sich die Ausbeute durch Zusatz von Pentan zur kalten Lösung verbessern läßt. Die Gesamtausbeute an optisch reinem Produkt beträgt ca. 30% des eingesetzten Materials = 60% d.Th..

1) $\underline{(+)\text{-}Bp^1PS_2^-}$ $\underline{(-)\text{-}MBA^+}$ $\underline{(S)\text{-}25a}$

Schmp. 232°-234°C

$C_{32}H_{44}NO_2PS_2$ (569.8) Ber. P 5.44 S 11.25
Gef. P 5.38 S 11.47

Molmasse: 559 (konduktometr.)

[M] (31990 cm^{-1}) = + 5710° (EtOH, c = 2.103 g/l, 20°C)

2) (-)-$Bp^1PS_2^-$ $(+)$-MBA^+ (R)-25a

Schmp. 233°-234°C

$C_{32}H_{44}NO_2PS_2$ (569.8) Ber. P 5.44 S 11.25
Gef. P 5.40 S 11.42

Molmasse: 581 (konduktometr.)

[M] (31990 cm^{-1}) = - 5840° (EtOH, c = 1.872 g/l, 20°C)

b) (RS)-$Bp^2PS_2^-$ $(+)$-MBA^+ bzw. (RS)-$Bp^2PS_2^-$ (-)-MBA^+

Man stellt durch gelindes Erwärmen eine Lösung von $Bp^2PS_2^-$ MBA^+ in Methylcyclohexan mit einer Konzentration von ca. 8 g/l her. Nach ca. 7 d hat sich ein kristalliner Niederschlag gebildet, der mit Pentan gewaschen wird. Man erhält eine Ausbeute von ca. 25% des eingesetzten Salzes mit einem Enantiomerenüberschuß von ca. 20%. Diesen Niederschlag erhitzt man mit ca. 120 ml Methylcyclohexan pro Gramm Substanz zum Sieden und filtriert heiß. Der ungelöste Rückstand ist optisch reines Produkt, Ausb. ca.20%. Aus dem Filtrat kristallisiert nochmals 30% Produkt mit einem Enantiomerenüberschuß von ca. 60%-70% aus, das durch Wiederholung des obigen Verfahrens gereinigt werden kann. Gesamtausb. ca. 20% d.Th.

1) $(+)$-$Bp^2PS_2^-$ (-)-MBA^+ (S)-25b

Schmp. 118°C

$C_{32}H_{44}NO_2PS_2$ (569.8) Ber. P 5.44 S 11.25
Gef. P 5.40 S 11.15

Molmasse: 551 (konduktometr.)

[M] (31990 cm^{-1}) = + 8900° (EtOH, c = 0.887 g/l, 20°C)

2) (-)-$Bp^2PS_2^-$ $(+)$-MBA^+ (R)-25b

Schmp. 118°C

$C_{32}H_{44}NO_2PS_2$ (569.8) Ber. P 5.44 S 11.25
Gef. P 5.39 S 11.16

Molmasse: 582 (konduktometr.)

[M] (31990 cm^{-1}) = - 8777° (EtOH, c = 2.458 g/l, 20°C)

c) (RS)-$Bp^3PS_2^-$ (+)-MBA^+ bzw. (RS)-$Bp^3PS_2^-$ (-)-MBA^+

Das racemische Salz wird in Toluol/CCl_4 1:1 zu einer Konzentration von ca. 10 g/l gelöst. Binnen 3 d kristallisiert das Produkt in Form verfilzter Nadeln mit ca. 30% Ausb., wobei der Enantiomerenüberschuß bei 80-90% liegt. Durch Wiederholen der Umkristallisation erhält man das optisch reine Produkt. Ausb. ca. 25% = 50% d.Th..

1) (+)-$Bp^3PS_2^-$ (+)-MBA^+ (S)-25c

Schmp. 280°-282°C

$C_{36}H_{52}NO_2PS_2$ (625.9) Ber. P 4.95 S 10.25
Gef. P 4.91 S 10.29

Molmasse: 617 (konduktometr.)

[M] (31990 cm^{-1}) = + 8590° (EtOH, c = 1.600 g/l, 20°C)

2) (-)-$Bp^3PS_2^-$ (-)-MBA^+ (R)-25c

Schmp. 279°-281°C

$C_{36}H_{52}NO_2PS_2$ (625.9) Ber. P 4.95 S 10.25
Gef. P 4.99 S 10.18

Molmasse: 612 (konduktometr.)

[M] (31990 cm^{-1}) = - 8640° (EtOH, c = 1.375 g/l, 20°C)

9.2.7 Nickelkomplexe $(Bp^nPS_2)_2Ni$ (n = 1-6) und $Bp^7(PS_2)_2Ni$

9.2.7.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der $(Bp^nPS_2)_2Ni$ (n = 2,3,4,6)

Zu einer Lösung von $BpPS_2^-$ NH_4^+ in Eisessig tropft man die stöchiometrische Menge einer 0.1 m Lösung von Nickel(II)acetat in Eisessig. Hierbei scheidet sich der Nickelkomplex als violettes Kristallpulver ab. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser und Methanol und trocknet im Vak. über P_4O_{10}. $(Bp^3PS_2)_2Ni$ wäscht man nur mit Eisessig und trocknet über KOH.
Ausb. praktisch quantitativ

1) $(Bp^2PS_2)_2Ni$ 29b
Schmp. 334°C (DTA/TG)
$C_{48}H_{64}NiO_4P_2S_4$ (953.9) Ber. P 6.49 S 13.44 Ni 6.16
Gef. P 6.44 S 13.23 Ni 6.27
Molmasse: 981 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 95.65 (s) und 95.75 (s)
δ_H = t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.15 (s), Methyl 2.50 (s), H_{ar} 7.25 (s)
UV [cm^{-1}] (lgε): 14220 (2.27), 18870 (2.39), 25300 (sh), 31480 (4.39), 40980 (4.47)

2) $(Bp^3PS_2)_2Ni$ 29c
Schmp. 306°C
$C_{56}H_{80}NiO_4P_2S_4$ (1066.2) Ber. P 5.81 S 12.03 Ni 5.51
Gef. P 5.75 S 11.97 Ni 5.40
Molmasse: 1044 (osmometr.)
δ_P (Hexachlorbutadien) = 94.84 (s) und 95.24 (s)
δ_H = i-Propyl 1.20 und 1.30 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), t-Butyl 1.45 (s), Methyl 2.20 (s), H_{ar} 7.35 (s)
UV [cm^{-1}] (lgε): 14180 (2.14), 18730 (2.21), 25300 (sh), 31450 (4.44), 40000 (4.46)

3) $(Bp^4PS_2)_2Ni$ 29d
Schmp. 315°C* (DTA/TG)
$C_{44}H_{52}Cl_4NiO_4P_2S_4$ (1035.6) Ber. P 5.98 S 12.38 Ni 5.67
Gef. P 5.93 S 12.27 Ni 5.59

Molmasse: 1001 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 92.30 (s) und 93.72 (s)

δ_H = t-Butyl 1.60 (s), Methyl 1.90 (s), H_{ar} 7.45 (s)

UV [cm^{-1}] ($lg\varepsilon$): 14200 (1.97), 18900 (2.08), 25450 (3.01), 31350 (4.46), 42920 (4.94)

4) $(Bp^6PS_2)_2Ni$ 29f

Schmp. 383°C* (DTA/TG)

$C_{32}H_{28}Br_4NiO_4P_2S_4$ (1045.1) Ber. P 5.93 S 12.27 Ni 5.62

Gef. P 5.87 S 12.10 Ni 5.55

Molmasse: 1070 (osmometr.)

δ_H (1,1,2,2-Tetrachlorethan) = Methyl 2.10 (s), Methyl 2.45 (s), H_{ar} 7.70 (s)

UV [cm^{-1}] ($lg\varepsilon$): 14270 (1.87), 19110 (1.94), 25830 (2.77), 32440 (4.25), 42720 (4.48)

9.2.7.2 $(Bp^5PS_2)_2Ni$ 29e

Zu einer warmen Lösung von 1.60 g (2.00 mmol) $Bp^5PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ in 50 ml Isopropanol werden 0.27 g (1.00 mmol) $NiCl_2$ in 5 ml Methanol zugetropft. Das Produkt fällt als violettes Kristallpulver langsam aus. Ausb. 0.90 g (81%), Schmp. 224°C

$C_{60}H_{80}NiO_4P_2S_4$ (1114.2) Ber. P 5.56 S 11.51 Ni 5.27

Gef. P 5.50 S 11.60 Ni 5.23

Molmasse: 1155 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 95.95 (s) und 96.46 (s)

δ_H = i-Propyl 1.25 und 1.35 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), CH_3-Allyl 1.70 (s), Methyl 1.95 (s), CH_2 3.30 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), i-Propyl 3.70 (h, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), =CH- 5.20 (mc), H_{ar} 7.10 (s)

UV [cm^{-1}] ($lg\varepsilon$) = 14290 (1.98), 18830 (2.11), 25640 (sh), 31250 (4.34), 43100 (4.77)

9.2.7.3 $Bp^7(PS_2)_2Ni$ 28

3.00 g (3.86 mmol) $Bp^7(PS_2^-)_2$ $(HNbutyl_3^+)_2$ werden mit 0.90 g (3.86 mmol) Nickelchlorid-Hexahydrat in 100 ml Ethanol 20 min zum Sieden erhitzt. Das rotbraune Produkt trocknet man im Vak. über P_4O_{10}.

Ausb. 1.35 g (76%), Schmp. bis 400°C unverändert (DTA/TG)
$C_{12}H_6NiO_4P_2S_4$ (463.1)
Ber. P 13.38 S 27.70 Ni 12.68 C 36.12 H 1.52 N ----
Gef. P 12.62 S 26.09 Ni 10.46 C 35.46 H 2.02 N 0.55
UV (Remission) [cm^{-1}] = 15000, 18450

9.2.7.4 Optisch aktive Nickelkomplexe $(Bp^nPS_2)_2Ni$ (n = 1-3)
Darstellungsverfahren (unter Verwendung von optisch reinem $BpPS_2^-$ MBA^+), ^{1}H-NMR- und UV-VIS-Lösungsspektren sind identisch mit denen der racemischen Verbindungen.

1a) [(R)-Bp^1PS_2]$_2$Ni (R)-29a
blaues Pulver, Schmp. 356°C (DTA)
$C_{48}H_{64}NiO_4P_2S_4$ (953.9) Ber. P 6.49 S 13.44 Ni 6.16
Gef. P 6.40 S 13.22 Ni 6.18
Molmasse: 980 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 92.40 (s)
[M] = +585° ($CHCl_3$, c = 2.062 g/l)

1b) [(S)-Bp^1PS_2]$_2$Ni (S)-29a
blaues Pulver, Schmp. 356°C (DTA)
$C_{48}H_{64}NiO_4P_2S_4$ (953.9) Ber. P 6.49 S 13.44 Ni 6.16
Gef. P 6.42 S 13.20 Ni 6.21
[M] = -583° ($CHCl_3$, c = 2.122 g/l)

2a) [(R)-Bp^2PS_2]$_2$Ni (R)-29b
violettes Pulver, Schmp. 346°C (DTA)
$C_{48}H_{64}NiO_4P_2S_4$ (953.9) Ber. P 6.49 S 13.44 Ni 6.16
Gef. P 6.41 S 13.31 Ni 6.23
Molmasse: 949 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 95.75 (s)
[M] = +1940° ($CHCl_3$, c = 1.560 g/l)

2b) [(S)-Bp^2PS_2]$_2$Ni (S)-29b
violettes Pulver, Schmp. 342°C (DTA)
$C_{48}H_{64}NiO_4P_2S_4$ (953.9) Ber. P 6.49 S 13.44 Ni 6.16
Gef. P 6.39 S 13.52 Ni 6.11

[M] = -1932° ($CHCl_3$, c = 2.113 g/l)

3a) [(R)-Bp^3PS_2]$_2$Ni (R)-29c
hellblaues Pulver, Schmp. 216°C

$C_{56}H_{80}NiO_4P_2S_4$	(1066.2)	Ber. P 5.81	S 12.03	Ni 5.51
		Gef. P 5.79	S 12.19	Ni 5.57

Molmasse: 1085 (osmometr.)
δ_P (Hexachlorbutadien) = 95.75 (s)
[M] = +5470° ($CHCl_3$, c = 1.735 g/l)

3b) [(S)-Bp^3PS_2]$_2$Ni (S)-29c
hellblaues Pulver, Schmp. 214°C

$C_{56}H_{80}NiO_4P_2S_4$	(1066.2)	Ber. P 5.81	S 12.03	Ni 5.51
		Gef. P 5.74	S 11.91	Ni 5.59

[M] = -5460° ($CHCl_3$, c = 1.494 g/l)

9.2.8 Palladiumkomplexe $(Bp^nPS_2)_2Pd$ (n = 1-6) und $Bp^7(PS_2)_2Pd$

9.2.8.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe $(Bp^nPS_2)_2Pd$ (n=1-4,6)

Zu einer Lösung von 2 mmol $BpPS_2^-$ NH_4^+ in 10 ml Methanol tropft man 17 ml einer Palladiumchloridlösung in 4%iger Salzsäure (c = 60 mmol/l) entsprechend 1.01 mmol, wobei sich der Komplex in feinen orangefarbenen Kristallen abscheidet. Ausb. ca. 90%

1) $(Bp^1PS_2)_2Pd$ 35a

Schmp. 372°C (DTA)

$C_{48}H_{64}O_4P_2PdS_4$ (1001.6) Ber. P 6.18 S 12.81 Pd 10.62
Gef. P 6.11 S 12.79 Pd 10.50

Molmasse: 1022 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 102.66 (s) und 104.79 (s)

δ_H = t-Butyl 1.50 (s), Methyl 1.80 (s), Methyl 2.25 (s), H_{ar} 7.20 (s)

UV [cm^{-1}] (lgε): 22470 (sh), 28990 (sh), 33780 (4.57), 40650 (4.49)

2) $(Bp^2PS_2)_2Pd$ 35b

Schmp. 374°C (DTA)

$C_{48}H_{64}O_4P_2PdS_4$ (1001.6) Ber. P 6.18 S 12.81 Pd 10.62
Gef. P 6.22 S 12.65 Pd 10.47

Molmasse: 1000 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 106.45 (s) und 106.85 (s)

δ_H = t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.10 (s), Methyl 2.40 (s), H_{ar} 7.20 (s)

UV [cm^{-1}] (lgε): 21740 (2.49), 28570 (sh), 33900 (4.56), 40160 (4.40)

3) $(Bp^3PS_2)_2Pd$ 35c

Schmp. 213°-220°C

$C_{56}H_{80}O_4P_2PdS_4$ (1113.9) Ber. P 5.56 S 11.51 Pd 9.55
Gef. P 5.51 S 11.31 Pd 9.51

Molmasse: 1109 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 105.90 (s) und 106.51 (s)

δ_H = i-Propyl 1.20 und 1.30 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), t-Butyl 1.40 (s),

Methyl 2.15 (s), H_{ar} 7.35 (s)
UV [cm^{-1}] ($lg\varepsilon$): 22320 (sh), 28570 (sh), 34010 (4.34), 40980 (4.45)

4) $(Bp^4PS_2)_2Pd$ 35d
Ausb. 74%, Schmp. 205°C
$C_{44}H_{52}Cl_4O_4P_2PdS_4$ (1083.3) Ber.P 5.72 S 11.84 Pd 9.82
Gef.P 5.70 S 11.69 Pd 9.71
Molmasse: 1112 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 103.16 (s) und 105.09 (s)
δ_H = t-Butyl 1.55 (s), Methyl 2.00 (s), H_{ar} 7.45 (s)
UV [cm^{-1}] ($lg\varepsilon$): 14710 (sh), 23420 (1.69), 28490 (sh), 33670 (4.55), 41840 (4.67)

5) $(Bp^6PS_2)_2Pd$ 35f
Schmp. 237°C
$C_{32}H_{28}Br_4O_4P_2PdS_4$ (1092.8) Ber.P 5.67 S 11.74 Pd 9.74
Gef.P 5.69 S 11.87 Pd 9.77
δ_P (1,1,2,2-Tetrachlorethan) = 106.01 (s)
δ_H (1,1,2,2-Tetrachlorethan) = Methyl 2.05 (s), Methyl 2.40 (s), H_{ar} 7.35 (s)
UV [cm^{-1}] ($lg\varepsilon$): 22570 (1.97), 30400 (sh), 34950 (4.56), 42900 (4.54)

9.2.8.2 $(Bp^5PS_2)_2Pd$ 35e
Zu einer Lösung von 2.00 g (2.51 mmol) $Bp^5PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ in 100 ml Isopropanol gibt man 0.22 g (1.25 mmol) $PdCl_2$ in 10 ml Methanol, wonach das Produkt langsam als oranges Pulver ausfällt.
Ausb. 1.00 g (69%), Schmp. 253°-255°C
$C_{60}H_{80}O_4P_2PdS_4$ (1161.9) Ber. P 5.33 S 11.04 Pd 9.16
Gef. P 5.28 S 10.93 Pd 9.08
Molmasse: 1155 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 106.92 (s) und 107.53 (s)
δ_H = i-Propyl 1.20 und 1.30 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), CH_3-Allyl 1.75 (s), Methyl 2.00 (s), i-Propyl-H und CH_2 3.35 (mc), =CH- 5.25 (mc), H_{ar} 7.15 (s)
UV[cm^{-1}]($lg\varepsilon$): 21230 (2.23), 28740 (sh), 33800 (4.66), 39220 (sh), 42770 (4.83)

9.2.8.3 $Bp^7(PS_2)_2Pd$ 27b

Zu 0.50 g (640 mmol) $Bp^7(PS_2^-)_2$ $(HNbutyl_3^+)_2$ in 100 ml Ethanol werden 10 ml 0.06 molarer Palladium(II)chloridlösung in 4%iger HCl gegeben und die Lösung 10 min zum Sieden erhitzt, wobei das unlösliche hell-braunorange Produkt feinkristallin ausfällt.

Ausbeute: 0.33 g (100%), Schmp. bis 400°C unverändert (DTA/TG)

$C_{12}H_6O_4PdS_4$	(510.8)	Ber.	P 12.13	S 25.11	Pd 20.83
		Gef.	P 12.00	S 24.80	Pd 20.72

UV (Remission) [cm^{-1}] = 22900

9.2.8.4 Optisch aktive Palladiumkomplexe $(Bp^nPS_2)_2Pd$ (n=1-3)

Darstellungsverfahren, ^{1}H-NMR- und UV-VIS-Spektren sind identisch mit denen der racemischen Verbindungen.

1) [(R)-Bp^1PS_2]$_2$Pd (R)-35a

Schmp. 360°C (DTA)

$C_{48}H_{64}O_4P_2PdS_4$	(1001.6)	Ber.	P 6.18	S 12.81	Pd 10.62
		Gef.	P 6.10	S 12.74	Pd 10.59

Molmasse: 1030 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 102.66 (s)

[M] (24710 cm^{-1}) = +7350° (c = 1.257 g/l)

2) [(R)-Bp^2PS_2]$_2$Pd (R)-35b

Schmp. 345°C (DTA)

$C_{48}H_{64}O_4P_2PdS_4$	(1001.6)	Ber.	P 6.18	S 12.81	Pd 10.62
		Gef.	P 6.12	S 12.64	Pd 10.71

Molmasse: 991 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 106.85 (s)

[M] (24710 cm^{-1}) = -8240° (c = 1.873 g/l)

3) [(R)-Bp^3PS_2]$_2$Pd (R)-35c

Schmp. 253°-255°C

$C_{56}H_{80}O_4P_2PdS_4$	(1113.9)	Ber.	P 5.56	S 11.51	Pd 9.55
		Gef.	P 5.50	S 11.40	Pd 9.62

Molmasse: 999 (osmometr.)

δ_P (Hexachlorbutadien) = 105.80 (s)

[M] (24710 cm^{-1}) = -720° (c = 1.098 g/l)

9.2.9 Kobalt(II)-Komplexe $(Bp^nPS_2)_2Co^{II}$ (n = 1-4)

9.2.9.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe $(Bp^nPS_2)_2Co$ (n = 1,3,4)

Zu einer Lösung von $BpPS_2^-$ NH_4^+ in Eisessig gibt man die stöchiometrische Menge einer 0.1 m Lösung von Kobalt(II)acetat in Eisessig. Sollte daraufhin kein Niederschlag ausfallen, so kann durch Zugabe einiger ml H_2O eine beinahe vollständige Fällung erreicht werden. Das blaugrüne Pulver kristallisiert man aus Ligroin (100°-140°C) um. Dunkelgrüne Kristalle, Ausb. ca. 80%

1) $(Bp^1PS_2)_2Co^{II}$ 36a
Schmp. 330°C (DTA)
$C_{48}H_{64}CoO_4P_2S_4$ (954.1) Ber. P 6.49 S 13.44 Co 6.18
Gef. P 6.42 S 13.26 Co 6.25
Molmasse: 948 (osmometr.), μ_{eff} = 4.40 B.M. (292 K)
UV [cm^{-1}](lgε): 15100 (1.58), 15800 (1.83), 25600 (3.11), 31200 (3.61), 34700 (sh), 36200 (sh), 40600 (4.46)

2) $(Bp^3PS_2)_2Co^{II}$ 36c
Schmp. 207°-209°
$C_{56}H_{80}CoO_4P_2S_4$ (1066.4) Ber. P 5.81 S 12.03 Co 5.53
Gef. P 5.88 S 11.86 Co 5.49
Molmasse: 1030 (osmometr.), μ_{eff} = 4.72 B.M. (292 K)
UV [cm^{-1}] (lgε): 15200 (sh), 16100 (2.12), 25300 (sh), 31100 (3.58), 34700 (sh), 35700 (sh), 40000 (4.49)

3) $(Bp^4PS_2)_2Co^{II}$ 36d
Schmp. 239°C
$C_{44}H_{52}Cl_4CoO_4P_2S_4$ (1035.8) Ber.P 5.98 S 12.38 Co 5.69
Gef.P 6.02 S 12.48 Co 5.62
Molmasse: 1040 (osmometr.), μ_{eff} = 4.59 (292 K)
UV [cm^{-1}](lgε): 15100 (1.77), 15800 (1.93), 25700 (3.21), 31700 (sh), 34300 (sh), 35600 (sh), 42000 (4.67)

9.2.9.2 $(Bp^2PS_2)_2Co^{II}$ 36b

Eine Lösung von $Bp^2PS_2^-$ MBA^+ in $CHCl_3$ wird mit einer überschüs-

sigen Menge $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ in Wasser einige Minuten geschüttelt. Man trennt die Chloroformphase ab, engt zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in Ligroin (60°-80°C) auf. Das zurückbleibende $Bp^2PS_2^-$ MBA^+ wird erneut in Chloroform gelöst und wie beschrieben umgesetzt, während der Komplex nach Verdunstungskristallisation kristallin anfällt.

Ausb. 60%, Schmp. 168°-172°C

$C_{48}H_{64}CoO_4P_2S_4$	(954.1)	Ber. P 6.49	S 13.44	Co 6.18
		Gef. P 6.43	S 13.29	Co 6.16

Molmasse: 1005 (osmometr.), μ_{eff} = 4.54 (292 K)

UV [cm^{-1}] (lgε): 15200 (sh), 16300 (1.74), 25600 (2.99), 30900 (3.13), 34700 (sh), 35400 (sh), 39800 (4.42)

9.2.9.3 Optisch aktive Kobaltkomplexe $(Bp^nPS_2)_2Co^{II}$ (n = 1-3) Darstellungsverfahren, UV-VIS-Spektren, sowie die magnetischen Momente sind identisch mit denen der racemischen Komplexe.

1) [(R)-Bp^1PS_2]$_2Co^{II}$ (R)-36a

Ausb. 70%, Schmp. 388°C* (DTA)

$C_{48}H_{64}CoO_4P_2S_4$	(954.1)	Ber. P 6.49	S 13.44	Co 6.18
		Gef. P 6.42	S 13.31	Co 6.23

Molmasse: 981 (osmometr.), [M] = -1480° ($CHCl_3$, c = 1.729 g/l)

2) [(R)-Bp^2PS_2]$_2Co^{II}$ (R)-36b

Ausb. 61%, Schmp. 243°C

$C_{48}H_{64}CoO_4P_2S_4$	(954.1)	Ber. P 6.49	S 13.44	Co 6.18
		Gef. P 6.43	S 13.25	Co 6.22

Molmasse: 972 (osmometr.), [M] = + 1920° ($CHCl_3$, c = 3.540 g/l)

3) [(R)-Bp^3PS_2]$_2Co^{II}$ (R)-36c

Ausb. 79%, Schmp. 305°C*

$C_{56}H_{80}CoO_4P_2S_4$	(1066.4)	Ber. P 5.81	S 12.03	Co 5.53
		Gef. P 5.87	S 11.92	Co 5.47

Molmasse: 1101 (osmometr.), [M] = -1000° ($CHCl_3$, c = 1,192 g/l)

9.2.10 Kobalt(III)-Komplexe $(Bp^nPS_2)_3Co^{III}$ (n = 1-4)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Kobalt(III)-Komplexe
Zu einer Lösung von 3 mmol $BpPS_2^-$ NH_4^+ in Eisessig gibt man zunächst 10 ml einer 0.1 m Lösung von Kobalt(II)acetat in Eisessig und tropft dann langsam 1.13 g (1 mmol) 3%iger H_2O_2 hinzu. Der braune Niederschlag wird mit Wasser und Methanol gewaschen und aus Heptan umkristallisiert. Ausb. ca. 90%

1) $(Bp^1PS_2)_3Co^{III}$ 37a
Schmp. 250°C*

$C_{72}H_{96}CoO_6P_3S_6$	(1401.8)	Ber. P 6.63	S 13.72	Co 4.20
		Gef. P 6.55	S 13.78	Co 4.25

Molmasse: 1355 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 89.4 (s,br)
δ_H= t-Butyl 1.50 (s); Methyl 1.85 (s), Methyl 2.35 (s), H_{ar} 7.30 (s)
UV [cm^{-1}] (lgε): 13200 (2.55), 18500 (sh), 23500 (3.87), 29200 (4.18), 34500 (sh), 40800 (sh), 42900 (4.92)

2) $(Bp^2PS_2)_3Co^{III}$ 37b
Schmp. 232°-234°C

$C_{72}H_{96}CoO_6P_3S_6$	(1401.8)	Ber. P 6.63	S 13.72	Co 4.20
		Gef. P 6.55	S 13.55	Co 4.16

Molmasse: 1396 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 92.1 (s,br)
δ_H = t-Butyl 1.55 (s), Methyl 2.35 (s), Methyl 2.55 (s,br), H_{ar} 7.25 (s)
UV [cm^{-1}] (lgε): 13500 (2.60), 18700 (sh), 23800 (sh), 30300 (4.23), 35000 (sh), 40700 (sh), 41500 (4.58)

3) $(Bp^3PS_2)_3Co^{III}$ 37c
Schmp. 279°-281°C

$C_{84}H_{120}CoO_6P_3S_6$	(1570.1)	Ber. P 5.92	S 12.25	Co 3.75
		Gef. P 5.87	S 12.02	Co 3.69

Molmasse: 1529 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 91.8 (s,br)
δ_H = i-Propyl 1.30 (mc), t-Butyl 1.40 (s,br), Methyl 2.10

(s,br), H_{ar} 7.35 (s,br)
UV [cm^{-1}] (lgε): 13500 (2.43), 18900 (sh), 23800 (sh), 30300 (4.12), 35100 (sh), 41200 (4.61)

4) $(Bp^4PS_2)_3Co^{III}$ 37d
Schmp. 250°C (Z)
$C_{66}H_{78}Cl_6CoO_6P_3S_6$ (1524.3) Ber.P 6.10 S 12.62 Co 3.87
Gef.P 6.03 S 12.51 Co 3.89
Molmasse: 1488 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 88.9 (s,br)
δ_H = t-Butyl 1.20 (s) und 1.25 (s), Methyl 1.70 (s), H 7.20 (s)
UV [cm^{-1}] (lgε): 13200 (2.26), 17600 (sh), 23400 (sh), 30300 (3.95), 34300 (sh), 35700 (sh), 43900 (4.88)

9.2.10.2 Optisch aktive Kobalt(III)-Komplexe $(Bp^nPS_2)_3Co^{III}$ (n = 1-3)

Darstellungsverfahren und Spektren sind identisch mit denen der entsprechenden racemischen Komplexe. Ausb. ca. 90%

1) $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_3Co^{III}$ (R)-37a
Schmp. 282°C
$C_{72}H_{96}CoO_6P_3S_6$ (1401.8) Ber. P 6.63 S 13.72 Co 4.20
Gef. P 6.58 S 13.55 Co 4.24
Molmasse: 1371 (osmometr.), [M]= -19880° ($CHCl_3$, c = 0.900 g/l)

2) $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_3Co^{III}$ (R)-37b
Schmp. 232°C
$C_{72}H_{96}CoO_6P_3S_6$ (1401.8) Ber. P 6.63 S 13.72 Co 4.20
Gef. P 6.56 S 13.59 Co 4.25
Molmasse: 1378 (osmometr.), [M]= -41350° ($CHCl_3$, c = 1.301 g/l)

3) $[(R)\text{-}Bp^3PS_2]_3Co^{III}$ (R)-37c
Schmp. 280°-283°C
$C_{84}H_{120}CoO_6P_3S_6$ (1570.1) Ber. P 5.92 S 12.25 Co 3.75
Gef. P 5.86 S 12.09 Co 3.80
Molmasse: 1549 (osmometr.), [M]= -5130° ($CHCl_3$, c = 2.587 g/l)

9.2.11 Rhodiumkomplexe $(Bp^nPS_2)_3Rh^{III}$ (n = 1-6)

9.2.11.1 Allgemeine Synthesevorschrift der Rhodiumkomplexe
Eine konzentrierte Lösung von $BpPS_2^- NH_4^+$ in Ethanol versetzt man mit der stöchiometrischen Menge $RhCl_3$, gelöst in möglichst wenig Methanol, und erhitzt zum Sieden. Beim Abkühlen scheidet sich der Komplex als orangefarbenes Pulver ab, das aus Isopropanol umkristallisiert wird. Ausb. ca. 90%.

1) $(Bp^1PS_2)_3Rh$ 38a
Schmp. 250°C (Z)
$C_{72}H_{96}O_6P_3RhS_6$ (1445.8) Ber. P 6.43 S 13.31
Gef. P 6.36 S 13.17
Molmasse: 1466 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 101.42 (d), 100.88 (d), 99.78 (d), 97.36 (d)
$^2J_{RhP}$ = 13.4 Hz
δ_H = t-Butyl 1.45 (s), Methyl 1.80 (s,br), Methyl 2.20 (s,br), H_{ar} 7.20 (s)
UV [cm^{-1}] (lgε): 20800 (sh), 25000 (sh), 30700 (4.24), 34300 (sh), 36000 (sh), 40200 (sh), 41390 (4.69)

2) $(Bp^2PS_2)_3Rh$ 38b
Schmp. 315°C (Z, DTA/TG)
$C_{72}H_{96}O_6P_3RhS_6$ (1445.8) Ber. P 6.43 S 13.31
Gef. P 6.40 S 13.19
Molmasse: 1424 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 101.49 (d), 101.29 (d), 99.36 (d), 99.16 (d)
$^2J_{RhP}$ = 14.8 Hz
δ_H = t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.15 (s), Methyl 2.35 (s,br), H_{ar} 7.25 (s)
UV [cm^{-1}] (lgε): 21800 (sh), 25500 (sh), 31600 (sh), 35100 (sh), 36400 (sh), 40300 (4.54), 42370 (sh)

3) $(Bp^3PS_2)_3Rh$ 38c
Schmp. 248°C
$C_{84}H_{120}O_6P_3RhS_6$ (1614.1) Ber. P 5.76 S 11.92
Gef. P 5.71 S 11.78
Molmasse: 1602 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 102.05 (d), 100.83 (d), 100.27 (d), 98.45 (d)
$^2J_{RhP}$ = 14.8 Hz
δ_H = i-Propyl 1.10 (mc), t-Butyl 1.30 (s,br), Methyl 2.10 (s,br), i-Propyl-H 3.65 (mc), H_{ar} 7.30 (s,br)
UV [cm^{-1}] (lgε): 21400 (2.86), 23900 (2.32), 30900 (sh), 34800 (sh), 35700 (sh), 39700 (4.72)

4) $\underline{(Bp^4PS_2)_3Rh}$ 38d
Schmp. 350°C* (DTA)
$C_{66}H_{78}Cl_6O_6P_3RhS_6$ (1568.3) Ber. P 5.93 S 12.27
Gef. P 5.85 S 12.12
Molmasse: 1581 (osmometr.)
δ_P (1,2-Dibromethan) = 101.69 (d), 101.18 (d), 100.57 (d), 98.38 (d) $^2J_{RhP}$ = 14.8 Hz
δ_H (Hexachlorbutadien) = t-Butyl 1.55 (s), Methyl 2.10 (s,br), H_{ar} 7.60 (s)
UV [cm^{-1}] (lgε): 21400 (2.55), 30400 (4.13), 34600 (sh), 35500 (sh), 39800 (sh), 42400 (4.81)

5) $\underline{(Bp^5PS_2)_3Rh}$ 38e
Schmp. 240°C
$C_{90}H_{120}O_6P_3RhS_6$ (1686.2) Ber. P 5.51 S 11.41
Gef. P 5.47 S 11.27
Molmasse: 1760 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 102.10 (d), 99.51 (d) $^2J_{RhP}$ = 14.8 Hz
δ_H = i-Propyl und CH_3-Allyl und Methyl 1.60 (mc), CH_2 und i-Propyl-H 3.30 (mc), =CH- 5.30 (mc), H_{ar} 7.30 (mc)
UV [cm^{-1}] (lgε): 21400 (2.43), 30100 (4.51), 34400 (sh), 35200 (sh), 39700 (sh), 41300 (4.99)

6) $\underline{(Bp^6PS_2)_3Rh}$ 38f
Schmp. 319°C (Z, DTA/TG)
$C_{48}H_{42}Br_6O_6P_3RhS_6$ (1582.6) Ber. P 5.87 S 12.16
Gef. P 5.82 S 11.99
Molmasse: 1510 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 104.13 (d), 103.37 (d), 102.76 (d), 101.89 (d)
$^2J_{RhP}$ = 14.8 Hz
δ_H = Methyl 1.85 (s), Methyl 2.20 (s), H_{ar} 7.40 (s)

UV [cm^{-1}] (lgε): 21500 (2.57), 24300 (sh), 30800 (3.99), 35300 (sh), 36500 (sh), 41800 (4.78)

9.2.11.2 Optisch aktive Rhodiumkomplexe $(Bp^nPS_2)_3Rh$ (n = 1-3) Darstellungsverfahren und UV-VIS-Spektren sind identisch mit denen der ensprechenden racemischen Komplexe. Ausb. ca. 90%

1) [(R)-Bp^1PS_2]$_3$Rh (R)-38a
Schmp. 373°C (Z, DTA/TG)
$C_{72}H_{96}O_6P_3RhS_6$ (1445.8) Ber. P 6.43 S 13.31
Gef. P 6.36 S 13.47
Molmasse: 1395 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) [ppm] = 101.42 (d) und 99.78 (d), $^2J_{RhP}$ = 14.8 Hz
δ_H [ppm] = t-Butyl 1.50 (s) und 1.55 (s), Methyl 1.85 (s), Methyl 2.20 (s), H_{ar} 7.25 (s)
[M] (27400 cm^{-1}) = - 86700 ($CHCl_3$, c = 0.702 g/l)

2) [(R)-Bp^2PS_2]$_3$Rh (R)-38b
Schmp. 345°C (Z, DTA/TG)
$C_{72}H_{96}O_6P_3RhS_6$ (1445.8) Ber. P 6.43 S 13.31
Gef. P 6.38 S 13.17
Molmasse: 1420 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 101.49 (d) und 99.36 (d), $^2J_{RhP}$ = 14.4 Hz
δ_H = t-Butyl 1.45 (s), Methyl 2.10 (s), Methyl 2.35 (s) und 2.55 (s), H_{ar} 7.25 (s)
[M] (19230 cm^{-1}) = +8690 ($CHCl_3$, c = 1.205 g/l)

3) [(R)-Bp^3PS_2]$_3$Rh (R)-38c
Schmp. 371 °C (DTA)
$C_{84}H_{120}O_6P_3RhS_6$ (1614.1) Ber. P 5.76 S 11.92
Gef. P 5.69 S 11.81
Molmasse: 1690 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 100.83 (d) und 102.05 (d), $^2J_{RhP}$ = 14.8 Hz
δ_H = i-Propyl 1.15 und 1.25 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), t-Butyl 1.45 (s), Methyl 2.15 (s), i-Propyl-H 3.40 (mc), H_{ar} 7.30 (s)
[M] (19230 cm^{-1}) = +9190° ($CHCl_3$, c = 1.388 g/l)

9.2.12 Chromkomplexe $(Bp^nPS_2)_3Cr$ (n = 1-3)

9.2.12.1 $(Bp^1PS_2)_3Cr$ 39a

a) Man erhitzt 270 mg $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (1 mmol) und 460 mg $Bp^1PS_2^- NH_4^+$ in 40 ml Ethanol 3 h unter Rückfluß. Hierbei scheidet sich der Komplex in feinen violetten Kristallen ab. Ausb. 410 mg (88%)

b) Eine Mischung von 270 mg $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (1 mmol) in 40 ml H_2O, 460 mg $Bp^1PS_2^- NH_4^+$ (1 mmol) in 15 ml Methanol und 30 ml CCl_4 wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Sodann trennt man die CCl_4-Phase ab, trocknet mit $MgSO_4$, engt ein und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. Ausb. 450 mg (97%), Schmp. 144°C

$C_{72}H_{96}CrO_6P_3S_6$ (1394.9) Ber. P 6.66 S 13.79 Cr 3.73
Gef. P 6.57 S 13.94 Cr 3.70

Molmasse: 1368 (osmometr.) μ_{eff} = 3.89 B.M.

UV [cm^{-1}] (lgε): 13700 (sh), 14200 (2.63), 18500 (2.55), 19100 (sh), 32400 (sh), 35000 (4.47), 41000 (4.59)

9.2.12.2 $(Bp^2PS_2)_3Cr$ 39b

Lösungen von 270 mg $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (1 mmol) und 1400 mg (3 mmol) $Bp^2PS_2^- NH_4^+$ in möglichst wenig Methanol werden vereinigt und 1h zum Sieden erhitzt. Der violette Niederschlag wird mit wenig Methanol gewaschen. Ausb. 700 mg (50%), Schmp. 225°-245°C

$C_{72}H_{96}CrO_6P_3S_6$ (1394.9) Ber. P 6.66 S 13.79 Cr 3.73
Gef. P 6.60 S 13.60 Cr 3.68

Molmasse: 1357 (osmometr.) μ_{eff} = 3.90 B.M. (292 K)

UV [cm^{-1}] (lgε): 13300 (sh), 14400 (2.64), 18600 (2.58), 19100 (sh), 32500 (sh), 35500 (4.39), 41000 (4.56)

9.2.12.3 $(Bp^3PS_2)_3Cr$ 39c

3.13 g (5 mmol) $Bp^3PS_2^- NH_4^+$ und 0.47 g (1.77 mmol) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in 20 ml Acetonitril werden 1h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 40 ml Eiswasser hinzu und rührt das Gemisch 1h. Das violette Kristallpulver wird mit wenig Wasser und Methanol gewaschen. Ausb. 2.03 g (75%), Schmp. 279°-281°C

$C_{84}H_{120}CrO_6P_3S_6$ (1563.2) Ber. P 5.94 S 12.31 Cr 3.33
Gef. P 5.90 S 12.35 Cr 3.37

Molmasse: 1535 (osmometr.) μ_{eff} = 3.90 B.M. (292 K)
UV [cm^{-1}] (lgε): 14500 (1.96), 18800 (1.97), 32300 (sh), 36000 (sh), 41300 (4.48)

9.2.12.4 Optisch aktive Chromkomplexe $(Bp^nPS_2)_3Cr$ (n = 1-3)
Darstellungsverfahren, magnetische Momente und UV-Spektren sind identisch mit denen der entsprechenden racemischen Komplexe.

1) [(R)-Bp^1PS_2]$_3$Cr (R)-39a
Ausb. (nach 9.2.12.1 a) quantitativ, Schmp. 210°C (Z, DTA/TG)
$C_{72}H_{96}CrO_6P_3S_6$ (1394.9) Ber. P 6.66 S 13.79 Cr 3.73
Gef. P 6.58 S 13.88 Cr 3.69

Molmasse: 1376 (osmometr.)
[M] (24710 cm^{-1}) = -23800° ($CHCl_3$, c = 1.094 g/l)

2) [(R)-Bp^2PS_2]$_3$Cr (R)-39b
Ausb. 55%, Schmp. 274°-277°C
$C_{72}H_{96}CrO_6P_3S_6$ (1394.9) Ber. P 6.66 S 13.79 Cr 3.73
Gef. P 6.58 S 13.59 Cr 3.77

Molmasse: 1399 (osmometr.)
[M] (24710 cm^{-1}) = -12070° ($CHCl_3$, c = 1.202 g/l)

3) [(R)-Bp^3PS_2]$_3$Cr (R)-39c
Ausb. 78%, Schmp. 283°C
$C_{84}H_{120}CrO_6P_3S_6$ (1563.2) Ber. P 5.94 S 12.31 Cr 3.33
Gef. P 5.88 S 12.19 Cr 3.38

Molmasse: 1552 (osmometr.)
[M] (24710 cm^{-1}) = -8790° ($CHCl_3$, c = 1.733 g/l)

9.2.13 Eisenkomplexe $(Bp^nPS_2)_2Fe^{II}$ und $(Bp^nPS_2)_3Fe^{III}$ (n=1,3)

9.2.13.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Eisen(II)-komplexe $(BpPS_2)_2Fe$

Lösungen von 0.78 g (2 mmol) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in 20 ml H_2O und 4 mmol $BpPS_2^- NH_4^+$ in 20 ml Aceton werden nach sorgfältigem Entgasen unter Argon vereinigt und einige min gerührt. Der entstandene Niederschlag wird mit Wasser und Aceton gewaschen. Ausb. ca. 60% hellbeiges Pulver

1) $(Bp^1PS_2)_2Fe^{II}$ 40a
Schmp. 135°C (Z)

$C_{48}H_{64}FeO_4P_2S_4$	(951.0)	Ber. P 6.51	S 13.49
		Gef. P 6.42	S 13.20

μ_{eff} = 4.70 B.M. (297 K)
UV [cm^{-1}] (lgε): 23300(sh), 29600(2.9), 32300(sh), 40800(4.9)

2) $(Bp^3PS_2)_2Fe^{II}$ 40b
Schmp. 155°C (Z)

$C_{56}H_{80}FeO_4P_2S_4$	(1063.3)	Ber. P 5.83	S 12.06
		Gef. P 5.89	S 11.84

μ_{eff} = 4.71 B.M. (297 K)

9.2.13.2 Allgemeine Synthesevorschrift für die Eisen(III)-komplexe $(BpPS_2)_3Fe^{III}$

Lösungen von 0.27 g (1 mmol) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 5 ml H_2O und 3 mmol $BpPS_2^- NH_4^+$ in 20 ml Methanol werden zusammengegeben und der grünschwarze Niederschlag mit Wasser sowie Methanol gewaschen.

1) $(Bp^1PS_2)_3Fe^{III}$ 41a
Ausb. 93%, Schmp. 228°C

$C_{72}H_{96}FeO_6P_3S_6$	(1398.6)	Ber. P 6.64	S 13.76
		Gef. P 6.55	S 13.87

Molmasse: 1347 (osmometr.), μ_{eff} = 5.44 B.M. (293 K)
UV [cm^{-1}](lgε): 16400 (3.64), 19400 (3.63), 27000 (4.12), 31300 (sh), 34600 (sh), 35800 (sh), 41000 (4.73)

2) $(Bp^3PS_2)_3Fe^{III}$ 41b

Ausb. 80%, Schmp. 216°-219°C

$C_{84}H_{120}FeO_6P_3S_6$ (1567.0) Ber. P 5.93 S 12.28

Gef. P 5.90 S 12.14

Molmasse: 1514 (osmometr.), μ_{eff} = 5.30 B.M. (293 K)

UV[cm^{-1}](lgε): 16400 (3.46), 19100 (3.42), 27400 (3.87), 31400 (sh), 34800 (sh), 36100 (sh), 41200 (4.67)

9.2.14 Kupfer(II)-Komplexe $(Bp^nPS_2)_2Cu^{II}$ (n = 1-6)

9.2.14.1 Allgemeine Synthesevorschrift der Kupfer(II)-Komplexe

Zu einer Lösung der Ammoniumsalze $BpPS_2^- NH_4^+$ (bzw. $Bp^5PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$) in Aceton tropft man die stöchiometrische Menge $CuSO_4$ in H_2O. Der Niederschlag wird mit Wasser sowie Methanol gewaschen und nach Trocknen aus Dioxan umkristallisiert.
Ausb. 80%-90% dunkelbraune Kristalle

1) $(Bp^1PS_2)_2Cu^{II}$ 42a
Schmp. 319°C (Z, DTA/TG)
$C_{48}H_{64}CuO_4P_2S_4$ (958.8) Ber. P 6.46 S 13.38 Cu 6.63
Gef. P 6.37 S 13.21 Cu 6.52
Molmasse: 944 (osmometr.), μ_{eff} = 1.83 B.M. (293 K)
δ_H = Methyl 1.85 (s,br), t-Butyl 2.20 (s,br), Methyl 2.25 (s,br), H_{ar} 7.25 (s)
UV [cm^{-1}](lgε): 14800 (2.82), 18400 (sh), 23600 (4.21), 29500 (3.28), 35100 (sh), 36200 (sh), 43100 (4.85)

2) $(Bp^2PS_2)_2Cu^{II}$ 42b
Schmp. 226°C
$C_{48}H_{64}CuO_4P_2S_4$ (958.8) Ber. P 6.46 S 13.38 Cu 6.63
Gef. P 6.40 S 13.21 Cu 6.51
Molmasse: 961 (osmometr.), μ_{eff} = 1.86 B.M. (293 K)
δ_H = t-Butyl 1.45 (s), Methyl 2.20 (s,br), Methyl 2.40 (s,br), H_{ar} 7.20 (s,br)
UV [cm^{-1}] (lgε): 14800 (2.63), 18500 (sh), 23700 (4.07), 29600 (3.24), 35400 (sh), 36100 (sh), 43100 (4.83)

3) $(Bp^3PS_2)_2Cu^{II}$ 42c
Schmp. 227°C
$C_{56}H_{80}CuO_4P_2S_4$ (1071.0) Ber. P 5.78 S 11.98 Cu 5.93
Gef. P 5.71 S 11.84 Cu 5.90
Molmasse: 1101 (osmometr.), $_{eff}$ = 1.79 B.M. (293 K)
δ_H = i-Propyl 1.30 (mc), t-Butyl 1.45 (s,br), Methyl 2.20 (s,br), H_{ar} 7.25 (s,br)
UV [cm^{-1}] (lgε): 14900 (2.72), 18500 (sh), 23600 (4.13), 31100 (3.18), 34800 (sh), 36000 (sh), 43200 (4.85)

4) $(Bp^4PS_2)_2Cu^{II}$ 42e
Schmp. 295°C
$C_{44}H_{52}Cl_4CuO_4P_2S_4$ (1040.4) Ber.P 5.95 S 12.33 Cu 6.11
Gef.P 5.90 S 12.19 Cu 6.02
Molmasse: 1021 (osmometr.), μ_{eff} = 1.80 B.M. (293 K)
δ_H = t-Butyl 1.75 (mc), Methyl 2.05 (mc), H_{ar} 7.10 (s,br)
UV [cm^{-1}] (lgε): 15100 (2.79), 18600 (sh), 23600 (4.21), 31300 (sh), 34300 (sh), 35700 (sh), 43000 (4.93)

5) $(Bp^5PS_2)_2Cu^{II}$ 42f
Schmp. 144°C
$C_{60}H_{80}CuO_4P_2S_4$ (1119.0) Ber. P 5.54 S 11.46 Cu 5.68
Gef. P 5.48 S 11.29 Cu 5.61
Molmasse: 1145 (osmometr.), μ_{eff} = 1.82 B.M. (293 K)
δ_H = i-Propyl 1.00 (mc), CH_3-Allyl 1.50 (mc), Methyl 1.75 (mc), CH_2 und i-Propyl-H 3.00 (mc), =CH- 4.85 (mc), H_{ar} 7.10 (mc)
UV [cm^{-1}] (lgε): 14900 (2.45), 18500 (sh), 23600 (3.82), 29600 (3.09), 34800 (sh), 36000 (sh), 43000 (4.73)

6) $(Bp^6PS_2)_2Cu^{II}$ 42g
Schmp. 237°C
$C_{32}H_{28}Br_4CuO_4P_2S_4$ (1049.9) Ber.P 5.90 S 12.22 Cu 6.05
Gef.P 5.84 S 12.08 Cu 5.99
Molmasse: 1027 (osmometr.), μ_{eff} = 1.81 B.M. (293 K)
δ_H = Methyl 2.00 (s,br), Methyl 2.35 (s,br), H_{ar} 7.40 (s)
UV [cm^{-1}] (lgε): 14700 (2.64), 18500 (sh), 23600 (4.13), 29600 (3.13), 34100 (sh), 35300 (sh), 42600 (4.82)

9.2.14.2 Optisch aktive Komplexe $(Bp^XPS_2)_2Cu^{II}$ (n = 1-3) Darstellungsverfahren, magnetische Momente, ^{1}H-NMR- und UV-Spektren sind identisch mit denen der racemischen Komplexe.

1) [(R)-Bp^1PS_2]$_2Cu^{II}$ (R)-42a
Schmp. 228°C
$C_{48}H_{64}CuO_4P_2S_4$ (958.8) Ber. P 6.46 S 13.38 Cu 6.63
Gef. P 6.49 S 13.19 Cu 6.74
Molmasse: 940 (osmometr.)

[M] (27360 cm^{-1}) = -33000° ($CHCl_3$, c = 2.712 g/l)

2) [(R)-Bp^2PS_2]$_2$$Cu^{II}$ (R)-42b

Schmp. 232°C

$C_{48}H_{64}CuO_4P_2S_4$ (958.8) Ber. P 6.46 S 13.38 Cu 6.63

Gef. P 6.39 S 13.19 Cu 6.67

Molmasse: 968 (osmometr.)

[M] (27360 cm^{-1}) = -33400° ($CHCl_3$, c = 2.065 g/l)

3) [(R)-Bp^3PS_2]$_2$$Cu^{II}$ (R)-42c

Schmp. 234°C

$C_{56}H_{80}CuO_4P_2S_4$ (1071.0) Ber. P 5.78 S 11.98 Cu 5.93

Gef. P 5.74 S 11.82 Cu 5.84

Molmasse: 1050 (osmometr.)

[M] (27360 cm^{-1}) = -51700° ($CHCl_3$, c = 3.227 g/l)

9.2.15 Komplexe einwertiger Metalle $BpPS_2M$ (M = Cu,Tl)

9.2.15.1 Allgemeine Synthesevorschrift für Kupfer(I)-Komplexe $Bp^nPS_2Cu^1$ (n = 1-3)

Zu 0.38 g (2 mmol) CuI gibt man unter Stickstoff eine Lösung von 2 mmol $BpPS_2^- NH_4^+$ in 40 ml Dioxan und erhitzt 1 h zum Rückfluß, wobei sich das CuI vollständig umsetzt. Nach Abkühlen wird das Dioxan im Vak. bei Raumtemperatur abgedampft und der plastische Rückstand, wiederum unter Stickstoff, mit Isopropanol kurz zum Sieden erhitzt. Der ausfallende farblose Niederschlag wird mit Wasser und Methanol gewaschen. Ausb. ca. 90%

1) $Bp^1PS_2Cu^I$ 43a
Schmp. 349°C* (DTA/TG)
$C_{24}H_{32}CuO_2PS_2$ (511.2) Ber. P 6.06 S 12.55 Cu 12.43
Gef. P 5.99 S 12.41 Cu 12.54
δ_H = t-Butyl 1.45 (s), Methyl 1.75 (s), Methyl 2.20 (s,br), H_{ar} 7.20 (s)
δ_P ($CHCl_3$) = 103.67 (s), 105.30 (s), 105.60 (s)

2) $Bp^2PS_2Cu^I$ 43b
Schmp. 316°C* (DTA/TG)
$C_{24}H_{32}CuO_2PS_2$ (511.2) Ber. P 6.06 S 12.55 Cu 12.43
Gef. P 6.11 S 12.52 Cu 12.15
Molmasse: 1953 (osmometr., c = $9.803\ 10^{-3}$ mol/kg)
δ_H = t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.10 (s), Methyl 2.40 (s), H_{ar} 7.20 (s)
δ_P ($CHCl_3$) = 109.36 (s), 109.76 (s), 111.59 (s)

3) $Bp^3PS_2Cu^I$ 43c
Schmp. 322°C* (DTA/TG)
$C_{28}H_{40}CuO_2PS_2$ (567.3) Ber. P 5.46 S 11.30 Cu 11.20
Gef. P 5.52 S 11.12 Cu 11.13
Molmasse: 1934 (osmometr., c = $2.830\ 10^{-2}$ mol/kg)
δ_H = i-Propyl 1.15 (mc), t-Butyl 1.45 (s), Methyl 2.15 (s), i-Propyl-H 3.55 (mc), H_{ar} 7.30 (s)
δ_P ($CHCl_3$) = 108.04 (s), 108.95 (s), 109.30 (s)

9.2.15.2 Allgemeine Synthesevorschrift für Thallium(I)-Komplexe $BpnPS_2Tl^I$ (n = 1-4)

5 mmol $BpPS_2^-$ NH_4^+, gelöst in 100 ml Ethanol, werden tropfenweise mit 1.30 g (5 mmol) $TlNO_3$ in 30 ml H_2O versetzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der mit Wasser sowie Methanol gewaschen wird. Ausb. 80%-90%

1) $Bp^1PS_2Tl^I$ 48a

Schmp. 314°C (DTA)

$C_{24}H_{32}O_2PS_2Tl$ (652.0) Ber. P 4.75 S 9.84 Tl 31.35
Gef. P 4.69 S 9.69 Tl 31.58

Molmasse: 765 (osmometr., c = 6.686 10^{-3} mol/kg)

δ_H = t-Butyl 1.45 (s), Methyl 1.75 (s) + 2.20 (s), H_{ar} 7.20 (s)

2) $Bp^2PS_2Tl^I$ 48b

Schmp. 310°C (DTA)

$C_{24}H_{32}O_2PS_2Tl$ (652.0) Ber. P 4.75 S 9.84 Tl 31.35
Gef. P 4.70 S 9.70 Tl 31.55

Molmasse: 1367 (osmometr., c = 1.888 10^{-2} mol/kg)

δ_H = t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.15 (s) + 2.40 (s), H_{ar} 7.20 (s)

δ_P ($CHCl_3$) = 113.62 (s)

3) $Bp^3PS_2Tl^I$ 48c

Schmp. 345°C (DTA)

$C_{28}H_{40}O_2PS_2Tl$ (708.1) Ber. P 4.37 S 9.06 Tl 28.86
Gef. P 4.31 S 8.99 Tl 29.03

Molmasse: 1116 (osmometr., c = 1.733 10^{-2} mol/kg)

δ_H = i-Propyl 1.10 und 1.20 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.15 (s), H_{ar} 7.25 (s)

δ_P ($CHCl_3$) = 109.15 (s)

4) $Bp^4PS_2Tl^I$ 48d

Schmp. 335°C (DTA)

$C_{22}H_{26}Cl_2O_2PS_2Tl$ (692.9) Ber. P 4.47 S 9.26 Tl 29.49
Gef. P 4.42 S 9.18 Tl 29.02

Molmasse: 762 (osmometr., c = 6.905 10^{-3} mol/kg)

δ_H = t-Butyl 1.45 (s), Methyl 2.25 (s), H_{ar} 7.35 (s)

δ_P ($CHCl_3$) = 108.14 (s)

9.2.16 Thallium(III)-Komplexe $(Bp^nPS_2)_3Tl^{III}$ (n = 1-4)

Allgemeine Synthesevorschrift

Zu einer Lösung von 3 mmol $BpPS_2^- NH_4^+$ in 50 ml Aceton gibt man eine Lösung von 0.34 g (1 mmol) $Tl(NO_3)_3$ in 10 ml H_2O. Der sich langsam bildende gelbe Niederschlag wird durch Zugabe von 30 ml H_2O vollständig ausgefällt, abfiltriert und mit Wasser sowie wenig Methanol gewaschen. Ausb. ca. 90%

1) $(Bp^1PS_2)_3Tl^{III}$ 45a

Schmp. 169°-174°C

$C_{72}H_{96}O_6P_3S_6Tl$ (1547.2) Ber.P 6.01 S 12.43 Tl 13.21
Gef.P 5.96 S 12.29 Tl 13.07

Molmasse: 1423 (osmometr.)

δ_H = t-Butyl 1.50 (s), Methyl 1.80 (s), Methyl 2.20 (s), H_{ar} 7.20 (s)

δ_P ($CHCl_3$) = 102.05 (s), 103.98 (s)

UV [cm^{-1}] (lgε): 31600 (3.84), 34600 (3.24), 42800 (5.04)

2) $(Bp^2PS_2)_3Tl^{III}$ 45b

Schmp. 186°-194°C

$C_{72}H_{96}O_6P_3S_6Tl$ (1547.2) Ber.P 6.01 S 12.43 Tl 13.21
Gef.P 5.97 S 12.25 Tl 13.35

3) $(Bp^3PS_2)_3Tl^{III}$ 45c

Schmp. 282°-292°C

$C_{84}H_{120}O_6P_3S_6Tl$ (1715.5) Ber.P 5.42 S 11.21 Tl 11.91
Gef.P 5.36 S 11.07 Tl 12.05

4) $(Bp^4PS_2)_3Tl^{III}$ 45d

Schmp. 184°-192°C

$C_{66}H_{78}Cl_6O_6P_3S_6Tl$ (1669.8) Ber.P 5.56 S 11.52 Tl 12.24
Gef.P 5.50 S 11.63 Tl 12.37

UV [cm^{-1}] (lgε): 31500 (3.81), 34400 (3.15), 42500 (4.98)

9.2.17 Indium(III)-Komplexe $(Bp^nPS_2)_3In$ (n = 1-4)

Allgemeine Synthesevorschrift

Lösungen von 0.29 g (1 mmol) $InCl_3 \cdot 4H_2O$ in 5 ml Methanol und von 3 mmol $BpPS_2^- NH_4^+$ in 20 ml Methanol werden vereinigt und 2 h zum Sieden erhitzt. Der entstandene weiße Niederschlag wird mit Methanol gewaschen. Ausb. ca. 85%

1) $(Bp^1PS_2)_3In^{III}$ 46a

Schmp. 395°C (Z, DTA/TG)

$C_{72}H_{96}InO_6P_3S_6$	(1457.7)	Ber.	P 6.37	S 13.20	In 7.88
			P 6.29	S 13.35	In 8.02

Molmasse: 1424 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 104.90 (s), 105.70 (s), 106.61 (s)

δ_H = t-Butyl 1.45(s),Methyl 1.70(s),Methyl 2.20(s),H_{ar} 7.15(s)

2) $(Bp^2PS_2)_3In^{III}$ 46b

Schmp. 245°-254°C

$C_{72}H_{96}InO_6P_3S_6$	(1457.7)	Ber.	P 6.37	S 13.20	In 7.88
			P 6.33	S 13.07	In 8.01

Molmasse: 1419 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 110.88 (s)

δ_H = t-Butyl 1.45(s),Methyl 2.15(s),Methyl 2.50(s), H_{ar} 7.25(s)

3) $(Bp^3PS_2)_3In^{III}$ 46c

Schmp. 362°C (Z, DTA/TG)

$C_{84}H_{120}InO_6P_3S_6$	(1626.0)	Ber.	P 5.71	S 11.83	In 7.06
		Gef.	P 5.64	S 11.70	In 7.19

Molmasse: 1608 (osmometr.)

δ_P (Hexachlorbutadien) = 110.98 (s), 111.18 (s)

δ_H (Hexachlorbutadien) = i-Propyl 1.20 (mc), t-Butyl 1.50 (s), Methyl 2.20 (s,br), i-Propyl-H 3.90 (mc), H_{ar} 7.30 (s)

4) $(Bp^4PS_2)_3In^{III}$ 46d

Schmp. 395°C (Z, DTA/TG)

$C_{66}H_{78}Cl_6InO_6P_3S_6$	(1580.2)	Ber.P	5.88	S 12.17	In 7.27
		Gef.P	5.82	S 12.06	In 7.39

9.2.18 Disulfane $(Bp^nP(S)S)_2$ (n = 2 - 6)

9.2.18.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Die Darstellung kann nach den Varianten a-d erfolgen, wie nachstehend beschrieben.

a) Zu einer Lösung von 4 mmol $BpPS_2^- NH_4^+$ in 70 ml Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 1.04 g (4.1 mmol) Iod in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Man läßt das Reaktionsgemisch 2 d stehen und versetzt es dann mit gesättigter wäßriger $NaHSO_3$-Lösung bis zur Entfärbung. Nach Zugabe von 100 ml H_2O extrahiert man das Produkt in Toluol, trocknet mit $MgSO_4$ und engt ein. Der Rückstand wird zur Reinigung mit 50 ml Ethanol zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen filtriert und mit Methanol gewaschen.

b) Zu einer Lösung aus 4 mmol $BpPS_2^- NH_4^+$ und 0.28 g (4 mmol) $NaNO_2$ in 150 ml Methanol/Wasser 3:1 tropft man unter Eiskühlung 5 ml 40%ige Schwefelsäure. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert das Produkt ab, das wie oben beschrieben gereinigt wird.

c) Eine Lösung aus 2 mmol $BpPS_2^- NH_4^+$, 2.27 ml 3%iger H_2O_2, 1 ml Eisessig und 20 ml Methanol läßt man einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Der entstandene Feststoff wird wie oben beschrieben gereinigt.

d) Zu einer Lösung von 4 mmol $BpPS_2^- NH_4^+$ in 70 ml Isopropanol tropft man langsam eine Lösung aus 0.32 g (2 mmol) Brom in 10 ml Isopropanol. Die Lösung wird auf ein Volumen von etwa 30 ml eingeengt und das ausgefallene NH_4Br abfiltriert. Man fällt das Disulfan nun durch Zutropfen von Wasser aus und wäscht den Niederschlag mit Methanol.

1) $(Bp^2P(S)S)_2$ 49b

Ausb. Variante a: 34%, b: 40%, c: 68%; Schmp. 180°-193°C

$C_{48}H_{64}O_4P_2S_4$ (895.2) Ber. P 6.92 S 14.33
Gef. P 6.88 S 14.21

Molmasse: 910 (osmometr.)

δ_H = t-Butyl 1.30 (s) und 1.35 (s) und 1.40 (s), Methyl 2.05 (s,br), Methyl 2.15 (s) und 2.30 (s), H_{ar} 7.20 (s)

δ_P ($CHCl_3$) = 86.61 (s) und 92.81 (s)

2) $(Bp^3P(S)S)_2$ 49c

Ausb. Variante a: 88%, b: 55%; Schmp. 276°-278°C

$C_{56}H_{80}O_4P_2S_4$ (1007.5) Ber. P 6.15 S 12.73

Gef. P 6.15 S 12.59

Molmasse: 999 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 86.92 (s) und 93.11 (s)

δ_H = i-Propyl 1.05 (mc), t-Butyl 1.40 (s) und 1.45 (s), Methyl 2.05 (s) und 2.25 (s), i-Propyl-H 3.35 (h, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), H_{ar} 7.25 (s) und 7.30 (s)

3) $(Bp^4P(S)S)_2$ 49d

Ausb. Variante b: 68%, d: 91%; Schmp. 164°-169°C

$C_{44}H_{52}Cl_4O_4P_2S_4$ (976.9) Ber. P 6.34 S 13.13

Gef. P 6.29 S 12.98

Molmasse: 985 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 85.60 (s) und 89.15 (s)

δ_H = t-Butyl 1.40(s), Methyl 1.85(s) und 2.00(s), H_{ar} 7.45(s)

4) $(Bp^5P(S)S)_2$ 49e

Ausb. Variante c: 59%; Schmp. 89°-94°C

$C_{60}H_{80}O_4P_2S_4$ (1055.5) Ber. P 5.87 S 12.15

Gef. P 5.82 S 12.02

Molmasse: 1070 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 89.36 (s) und 94.23 (s)

δ_H = i-Propyl 1.15 (mc), CH_3-Allyl 1.65 (s,br), Methyl 1.90 (s) und 2.05 (s), CH_2 und i-Propyl-H 3.30 (mc), =CH- 5.15 (mc), H_{ar} 7.10 (s)

5) $(Bp^6P(S)S)_2$ 49f

Ausb. Variante a: 71%, c: 78%; Schmp. 267°-271°C

$C_{32}H_{28}Br_4O_4P_2S_4$ (986.4) Ber. P 6.28 S 13.00

Gef. P 6.22 S 12.84

9.2.18.2 Optisch aktive Disulfane $(Bp^nP(S)S)_2$ (n = 1-3)

1) $\underline{[(R)\text{-}Bp^1P(S)S]_2}$ $\underline{(R)\text{-}49a}$

Ausb. Variante d: 84%, Schmp. 281°C (Z)

$C_{48}H_{64}O_4P_2S_4$ (895.2) Ber. P 6.92 S 14.33
Gef. P 6.85 S 14.21

Molmasse: 905 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 83.8 (s)

δ_H = Methyl 1.30 (s) und 1.35 (s), Methyl 1.70 (s) und 1.85 (s), t-Butyl 2.20 (s) und 2.25 (s), H_{ar} 7.05 (s)

[M] (29930 cm^{-1}) = -48900° ($CHCl_3$, c = 2.930 g/l)

2) $\underline{[(R)\text{-}Bp^2P(S)S]_2}$ $\underline{(R)\text{-}49b}$

Ausb. Variante c: 70%, Schmp. 194°-202°C

$C_{48}H_{64}O_4P_2S_4$ (895.2) Ber. P 6.92 S 14.33
Gef. P 6.97 S 14.17

Molmasse: 900 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 86.61 (s)

δ_H = t-Butyl 1.35 (s) und 1.40 (s), Methyl 2.10 (s) und 2.25 (s), Methyl 2.20 (s), H_{ar} 7.20 (s)

[M] (29930 cm^{-1}) = -42500° ($CHCl_3$, c = 1.553 g/l)

3) $\underline{[(R)\text{-}Bp^3P(S)S]_2}$ $\underline{(R)\text{-}49c}$

Ausb. Variante a: 68%, c: 55%; Schmp. 281°C

$C_{56}H_{80}O_4P_2S_4$ (1007.5) Ber. P 6.15 S 12.73
Gef. P 6.15 S 12.59

Molmasse: 1040 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 86.92 (s)

δ_H = i-Propyl 1.10 (mc), t-Butyl 1.35 (s) und 1.40 (s), Methyl 2.05 (s) und 2.25 (s), i-Propyl-H 3.35 (h, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), H_{ar} 7.25 (s) und 7.30 (s)

[M] (29930 cm^{-1}) = -45490° ($CHCl_3$, c = 1.664 g/l)

9.2.19 Sec-Butylester $Bp^nP(S)SCH(CH_3)(CH_2CH_3)$ (n = 1-3)

Allgemeine Synthesevorschrift

Zu einer Lösung von $BpPS_2^- NH_4^+$ in Methanol/Wasser 4:1 gibt man die doppelte stöchiometrische Menge 2-Iodbutan und beläßt die Lösung 7 d bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß. Der entstandene Niederschlag wird aus Ethanol umkristallisiert.

1) $Bp^1P(S)$S-sec-butyl 53a

Ausb. 55%, Schmp. 128°-130°C

$C_{28}H_{41}O_2PS_2$ (504.7) Ber. P 6.14 S 12.71
Gef. P 6.10 S 12.53

Molmasse: 510 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 98.49 (s) und 99.20 (s)

δ_H = CH_2-$\underline{CH}_3$ 0.95 (t, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), CH_2 und CH-$\underline{CH}_3$ 1.35 (mc), t-Butyl 1.50 (s) und 1.55 (s), Methyl 1.80 (s) und 1.85 (s), Methyl 2.30 (s), SCH 3.15 (mc), H_{ar} 7.25 (s)

2) $Bp^2P(S)$S-sec-butyl 53b

Ausb. 86%, Schmp. 162°C

$C_{28}H_{41}O_2PS_2$ (504.7) Ber. P 6.14 S 12.71
Gef. P 6.09 S 12.61

Molmasse: 499 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 103.57 (s) und 104.38 (s)

δ_H = CH_2-$\underline{CH}_3$ 1.00 (t, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), CH_2 und CH-$\underline{CH}_3$ 1.35 (mc), t-Butyl 1.45 (s), Methyl 2.20 (s), Methyl 2.40 (s) und 2.45 (s), SCH 3.25 (mc), H_{ar} 7.25 (s)

3) $Bp^3P(S)$S-sec-butyl 53c

Ausb. 89%, Schmp. 199°-203°C

$C_{32}H_{49}O_2PS_2$ (560.8) Ber. P 5.52 S 11.43
Gef. P 5.47 S 11.41

Molmasse: 572 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 103.08 (s) und 104.15 (s)

δ_H = CH_2-$\underline{CH}_3$ 1.05 (t, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), i-Propyl 1.10 und 1.20 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), CH_2 und CH-$\underline{CH}_3$ 1.40 (mc), t-Butyl 1.40 (s), Methyl 2.05 (s) und 2.10 (s), SCH 3.40 (mc), H_{ar} 7.30 (s)

9.2.20 Tetrahydropyranylester $Bp^nP(S)SC_5H_9O$ (n = 1,2)

Allgemeine Synthesevorschrift

Man versetzt eine Lösung von BpP(S)SH in möglichst wenig Tetrahydrofuran mit der dreifachen molaren Menge Δ^2-Dihydropyran und beläßt während 14 d bei Raumtemperatur im geschlossenen Gefäß unter Stickstoff. Danach wird die Lösung zur Trockne eingeengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

1) $Bp^1P(S)$-THP 54a

Ausb. 95%, Schmp. 154°-161°C

$C_{29}H_{41}O_3PS_2$ (532.7) Ber. P 5.81 S 12.04
Gef. P 5.90 S 11.85

Molmasse: 549 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 96.06 (s) und 96.46 (s)

δ_H = t-Butyl 1.45 (s), CH_2 1.55 (mc), Methyl 1.70 (s) und 1.75 (s), Methyl 2.20 (s), O-CH_2 3.70 (mc), S-CH-O 4.90 (mc), H_{ar} 7.20 (s)

2) $Bp^2P(S)$S-THP 54b

Ausb. 24%, Schmp. 175°C

$C_{29}H_{41}O_3PS_2$ (532.7) Ber. P 5.81 S 12.04
Gef. P 5.79 S 11.92

Molmasse: 520 (osmometr.)

δ_P ($CHCl_3$) = 100.32 (s) und 102.45 (s)

δ_H = t-Butyl 1.40 (s), CH_2 1.50 (mc), Methyl 2.00 (s), Methyl 2.20 (s), O-CH_2 2.50 (mc), S-CH-O 4.35 (mc), H_{ar} 7.25 (s)

9.2.21 Norbornylester $Bp^nP(S)SC_7H_{11}$ (n = 1-3)

Allgemeine Synthesevorschrift
Man löst BpP(S)SH in möglichst wenig Tetrahydrofuran, gibt die doppelte stöchiometrische Menge Norbornen hinzu und beläßt die Lösung während 14 d unter Stickstoff in einem geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur. Der entstandene Niederschlag wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. ca. 90%

1) $Bp^1P(S)S$-Norbornyl 55a
Schmp. 234°C
$C_{31}H_{43}O_2PS_2$ (542.8) Ber. P 5.71 S 11.81
Gef. P 5.72 S 11.71
Molmasse: 551 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 93.42 (s) und 97.38 (s)
δ_H = CH_2 1.10 (mc), CH_2 1.35 (mc), t-Butyl 1.50 (s) und 1.55 (s), Methyl 1.75 (s) und 1.80 (s), CH_2 und CH 1.90 (mc), Methyl 2.25 (s), SCH 2.30 (mc), H_{ar} 7.25 (s)

2) $Bp^2P(S)S$-Norbornyl 55b
Schmp. 244°-246°C
$C_{31}H_{43}O_2PS_2$ (542.8) Ber. P 5.71 S 11.81
Gef. P 5.74 S 11.70
Molmasse: 537 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 100.27 (s) und 102.50 (s)
δ_H = CH_2 1.10 (mc), CH_2 1.45 (mc), t-Butyl 1.50 (s), Methyl 2.15 (s) und 2.20 (s), SCH 2.40 (mc), Methyl 2.45 (s), H_{ar} 7.25 (s)

3) $Bp^3P(S)S$-Norbornyl 55c
Schmp. 227°-228°C
$C_{35}H_{51}O_2PS_2$ (598.9) Ber. P 5.17 S 10.71
Gef. P 5.09 S 10.87
Molmasse: 615 (osmometr.)
δ_P ($CHCl_3$) = 98.90 (s) und 100.83 (s)
δ_H = i-Propyl 1.15 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz) und 1.20 (d, $^3J_{HH}$ = 7 Hz), CH_2 1.35 (mc), t-Butyl 1.45 (s), Methyl 2.05 (s) und 2.10 (s), SCH 2.25 (mc), i-Propyl-H 3.45 (mc), H_{ar} 7.35 (s)

9.3 Experimente zur Adduktbildung und -spaltung

9.3.1 Addukte von [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Ni

Allgemeine Synthesevorschrift

Zu einer Lösung des Nickelkomplexes (R)-29a in wenig Methylenchlorid gibt man die fünffache molare Menge Lewisbase (4-sec-Butylpyridin, 3-sec-Butylpyridin bzw. -Methylbenzylamin) und verdünnt die Lösung mit Ethanol auf das doppelte Volumen. Nach 1d Stehen in einem offenen Gefäß bilden sich die ersten Adduktkristalle. Nun setzt man wenige ml H_2O hinzu und läßt noch 1 d stehen. Danach wird das Diaddukt abfiltriert und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

1) [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Ni · 2 4-s-Butylpyridin

Ausb. 97%

DTA/TG: zwischen 130°-210°C Masseverlust von 22.8% (theoretisch 22.1%) in mehreren Stufen

$C_{66}H_{90}N_2NiO_4P_2S_4$ (1224.3)

Ber.P 5.06	S 10.48	C 64.75	H 7.41	N 2.29	Ni 4.80
Gef.P 5.13	S 10.56	C 64.71	H 7.57	N 2.41	Ni 4.70

μ_{eff} = 2.76 B.M. (292 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 14300, 19200, 23000, 28200

2) [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Ni · 2 3-s-Butylpyridin

Ausb. 91%

DTA/TG: zwischen 150°-200°C Masseverlust von 19.5% (theoretisch 22.1%) in mehreren Stufen

$C_{66}H_{90}N_2NiO_4P_2S_4$ (1224.3)

Ber.P 5.06	S 10.48	C 64.75	H 7.41	N 2.29	Ni 4.80
Gef.P 4.99	S 10.37	C 64.76	H 7.53	N 2.45	Ni 4.70

μ_{eff} = 2.81 B.M. (292 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 14100, 19200, 23100, 28200

3) [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Ni · 2 MBA

Ausb. 57%

DTA/TG: zwischen 100°-150°C Masseverlust von 17.6% (theoretisch 20.3%) in zwei Stufen

$C_{64}H_{86}N_2NiO_4P_2S_4$ (1196.3)

Ber.P 5.18	S 10.72	C 64.26	H 7.25	N 2.34	Ni 4.91
Gef.P 5.22	S 10.61	C 64.32	H 7.45	N 2.29	Ni 4.90

μ_{eff} = 2.78 B.M. (292 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 13800, 19100, 22500, 28300

Spaltung der Addukte

Die Addukte werden bei 0.01 bar auf 160°-180°C erhitzt und die abgespaltene Base in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Nach 4 - 6 h ist das Addukt quantitativ gespalten. Die in der Lösung verbliebene überschüssige Base wird wie folgt isoliert. Man gießt die Lösung in 100 ml 5%ige Salzsäure und schüttelt mehrmals mit Toluol aus, um etwaige Komplexreste zu entfernen. Dann stellt man alkalisch und extrahiert die Base in Pentan. Nach Trocknen wird eingeengt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert.

Zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse (e.e. = enatiomeric excess) in Tab. 44 dienten die spezifischen Drehungen der optisch reinen s-Butylderivate nach Lit.[125] als Referenz:

4-sec-Butylpyridin $[\alpha]_D$ = + 20.2°

3-sec-Butylpyridin $[\alpha]_D$ = + 27.0°

während für α-Methylbenzylamin die spezifische Drehung gemäß Lit.[238] als Standard genommen wurde:

l-α-Methylbenzylamin $[\alpha]_D$ = - 39.9°.

Base	e.e. Addukt	e.e. Lösung
4-s-Butylp.	15% (-)	10% (+)
3-s-Butylp.	1% (-)	1% (+)
MBA	0	0

Tab. 44: Enantiomerenüberschüsse abgespaltener bzw. überschüssiger Base bei Adduktbildung mit (R)-29a

In einem Serienversuch wurde die aus $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ · 4-sec-Butylpyridin abgespaltene Base erneut zur Adduktbildung/-spaltung nach obigen Vorschriften eingesetzt. In vier Adduktbildungs-/-spaltungsschritten konnte eine optische Anreicherung

des (-)-Basenenantiomeren von im Durchschnitt 57% erreicht werden. Typische Ergebnisse sind:

	Einwaage Base zur Adduktbild. [g]	Ausbeute abgespaltene Base [g]	Ausbeute abgespaltene Base [%]	e.e. [%]
1)	21.70	8.70	100	14.6
2)	8.70	3.50	100	30.7
3)	3.50	1.40	100	41.4
4)	1.40	0.50	90	57.2

9.3.2 Addukte von $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$

Allgemeine Synthesevorschrift

Darstellung und Spaltung der Addukte erfolgt wie im Falle der Addukte von $[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$ (9.3.1), ausgenommen das α-Methylbenzylaminaddukt, das sich thermisch nicht spalten läßt. Dies schlämmt man in Eisessig auf und rührt solange, bis der Bodensatz rein violett geworden ist. Dann filtriert man den Nickelkomplex ab, gießt das Filtrat in das fünffache Volumen Wasser und schüttelt die wäßrige Phase einmal mit Pentan aus. Dann macht man die wäßrige Phase alkalisch und arbeitet das Methylbenzylamin auf, wie bei der Isolierung der überschüssigen Base in 9.3.1 beschrieben. Allerdings konnte bei Verwendung von (R)-29b bei keiner der eingesetzten Basen eine signifikante Anreicherung eines Basenenantiomers durch die Adduktbildung festgestellt werden.

1) $[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni \cdot 2$ 4-sec-Butylpyridin

Ausb. 91%

DTA/TG: zwischen 150°-200°C Masseverlust von 19.9% (theoretisch 22.1%) in mehreren Stufen

$C_{66}H_{90}N_2NiO_4P_2S_4$ (1224.3)

Ber.P 5.06 S 10.48 C 64.75 H 7.41 N 2.29 Ni 4.80

Gef.P 5.11 S 10.38 C 64.09 H 7.35 N 2.18 Ni 4.70

μ_{eff} = 2.82 B.M. (292 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 14700, 23800, 28600

2) [(R)-Bp^2PS_2]$_2$Ni · 2 3-sec-Butylpyridin

Ausb. 88%

DTA/TG: um 125°C Masseverlust von 20.4% (theoretisch 22.1 %)

$C_{66}H_{90}N_2NiO_4P_2S_4$ (1224.3)

Ber.P 5.06	S 10.48	C 64.75	H 7.41	N 2.29	Ni 4.80
Gef.P 4.99	S 10.36	C 65.36	H 7.50	N 2.44	Ni 4.72

μ_{eff} = 2.79 B.M. (292 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 14500, 23800, 28200

3)[(R)-Bp^2PS_2]$_2$Ni · 2 MBA

Ausb. 49%

DTA/TG: ab 125°C kontinuierliche Zersetzung bis 390°C, Masseverlust 76%

$C_{64}H_{86}N_2NiO_4P_2S_4$ (1196.3)

Ber.P 5.18	S 10.72	C 64.26	H 7.25	N 2.34	Ni 4.91
Gef.P 5.01	S 10.41	C 64.27	H 7.70	N 2.71	Ni 4.75

μ_{eff} = 2.71 B.M. (292 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 14300, 23600, 28500

9.3.3 Addukte von [(R)-Bp^3PS_2]$_2$Ni

Allgemeine Synthesevorschrift

Man versetzt den Nickelkomplex (R)-29c mit der fünffachen molaren Basenmenge und gibt Toluol hinzu, bis sich eine klare grüne Lösung gebildet hat. Das Addukt mit 4-sec-Butylpyridin kristallisiert nach Zugabe von Heptan langsam aus. Die anderen Addukte lassen sich nur durch Einengen zur Trockne als Feststoff gewinnen, da sie in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Aus dem Destillat wurde durch fraktionierte Destillation die überschüssige Base zurückgewonnen. Das überschüssige 4-s-Butylpyridin konnte aus der Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure isoliert werden und wurde aus dieser wie in 9.3.1 beschrieben abgetrennt.

Die Addukte wurden alle durch Aufschlämmen in Eisessig gespalten wie in 9.3.2 geschildert. Nur im Falle der 4-s-Butylpyri-

din-Addukte ist eine deutliche Enantiomerenanreicherung feststellbar: e.e.(Addukt) = 11% (+), e.e.(Lösung) = 8% (-).

1) [(R)-Bp^{3}PS$_2$]$_2$Ni · 2 4-sec-Butylpyridin

Ausb. 99%

DTA/TG: bei 130°C Masseverlust von 13% und bei 170°C 7% (Summe 20%), theoretisch 20.2%

$C_{66}H_{90}N_2NiO_4P_2S_4$ (1336.6)

Ber. P 4.63	S 9.60	C 59.31	H 6.79	N 2.10	Ni 4.39
Gef. P 4.56	S 9.52	C 62.30	H 6.35	N 2.16	Ni 4.30

μ_{eff} = 2.80 B.M. (292 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 14300, 19400, 23500, 28200

2) [(R)-Bp^{3}PS$_2$]$_2$Ni · 2 3-sec-Butylpyridin

Ausb. 99%

DTA/TG: zwischen 100°-200°C Masseverlust 9%, ab 230 °C kontinuierliche Zersetzung bis 400 °C, Masseverlust 75%

$C_{66}H_{90}N_2NiO_4P_2S_4$ (1336.6)

Ber. P 4.63	S 9.60	C 59.31	H 6.79	N 2.10	Ni 4.39
Gef. P 4.57	S 9.49	C 62.12	H 6.48	N 2.06	Ni 4.32

μ_{eff} = 2.83 B.M. (292 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 14900, 19400, 23600, 28500

3) [(R)-Bp^{3}PS$_2$]$_2$Ni · 4MBA

Ausb. 99%

DTA/TG: bei 140°C Masseverlust 14.5%, bei 200°C 13.5%, bei 250°C 4% (Summe 32%), theoretisch 37.0%

$C_{88}H_{124}N_4NiO_4P_2S_4$ (1550.9)

Ber. P 3.99	S 8.27	C 68.15	H 8.06	N 3.61	Ni 3.79
Gef. P 4.09	S 8.43	C 67.00	H 8.06	N 3.37	Ni 3.87

μ_{eff} = 2.89 B.M. (292 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 14400, 19800, 23800, 28700

9.3.4 [(R)-Bp^{1}PS$_2$]$_2$Co · 2 4-sec-Butylpyridin

Zu einer Lösung des Kobalt(II)-Komplexes (R)-36a in $CHCl_3$ gibt man die fünffache stöchiometrische Menge 4-sec-Butylpyridin, beläßt die Lösung kurze Zeit und engt dann zur Trockne ein.

Ausb. 100% blauer Feststoff

DTA/TG: zwischen 125°-150°C Masseverlust von 11.5%, zwischen 220°-280°C Masseverlust 11.5% (Summe 23%), theoretisch 22.1%

$C_{66}H_{90}CoN_2O_4P_2S_4$ (1224.5)

Ber.P 5.06	S 10.48	C 64.74	H 7.41	N 2.29	Co 4.80
Gef.P 4.99	S 10.51	C 65.00	H 7.19	N 2.19	Co 4.78

μ_{eff} = 4.71 B.M. (295 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 15700, 16700, 25300

Die Adduktspaltung erfolgte mit Eisessig wie in 9.3.2 beschrieben: e.e.(Addukt) 5% (+), e.e.(Lösung) 3.5% (-).

9.3.5 $(Bp^5PS_2)_2Ni \cdot 2\ C_5H_5N$

Zu einer gesättigten Lösung von 1.11 g (1 mmol) $(Bp^5PS_2)_2Ni$ in Methylenchlorid gibt man 1 ml Pyridin und etwa 10 ml Ethanol. Binnen weniger Tage kristallisiert beim Stehen in einem offenen Gefäß das grüne Diaddukt aus.

Ausb. 1.05 g (83%)

$C_{70}H_{90}N_2NiO_4P_2S_4$ (1272.4)

Ber.P 4.87	S 10.08	C 66.08	H 7.13	N 2.20	Ni 4.61
Gef.P 4.93	S 9.98	C 65.64	H 7.43	N 2.24	Ni 4.59

μ_{eff} = 2.78 B.M. (292 K)

UV (Remission) [cm^{-1}]: 14400, 24000, 28200

9.4 Kalorimetrie

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt:
Das Meßgefäß, enthaltend eine Glaskapsel mit einer eingewogenen Menge Nickelkomplex und die dreißigfache molare Menge Ephedrin in 50 ml Toluol, wurde in das thermostatisierte Kalorimeterbad getaucht. Nach Zerschlagen der Glaskapsel mit einem eingebauten Kapselbrecher registrierte ein Thermistor den Temperaturanstieg. Aus diesem läßt sich die Adduktbildungsenthalpie bestimmen, indem man dem System nach Abkühlung eine definierte Wärmemenge über einen geeichten Thermowiderstand zuführt, die die gleiche Temperaturerhöhung ergibt.

	Einwaage Komplex	Einwaage Ephedrin
$[(R)\text{-}Bp^1PS_2]_2Ni$	178-182 mg	950 mg
$[(R)\text{-}Bp^2PS_2]_2Ni$	179-184 mg	947-951 mg
$[(R)\text{-}Bp^3PS_2]_2Ni$	192-194 mg	948-953 mg

Aufarbeitung der Adduktlösungen
Die toluolische Lösung wird zur Trockne eingeengt und der plastische gelbgrüne Rückstand aus Ligroin (60°-80°C) umkristallisiert. Hierbei fällt das Ephedrin rein aus, während der Nickelkomplex als Diaddukt in Lösung bleibt. Aus dieser kann er durch Einengen des Filtrats der Umkristallisation zur Trockne und Aufnehmen in Eisessig rein gewonnen werden.

$[(Ephedrin)_2PS_2]_2Ni \cdot 2\ H_2O$
$C_{40}H_{60}N_4NiO_6P_2S_4$ (941.9)

Ber.P 6.58	S 13.62	C 51.01	H 6.42	N 5.95	Ni 6.23
Gef.P 6.49	S 13.77	C 49.86	H 6.76	N 5.70	Ni 6.20

μ_{eff} = 2.89 B.M. (295 K)
UV (Remission) [cm^{-1}]: 12200, 14700, 19300, 2380

9.5 Redoxpotentiale der Disulfane

Durchführung der Potentialbestimmung:
Ammoniumsalz $BpPS_2^-NH_4^+$ und Disulfan $(BpP(S)S)_2$ wurden in einem 100 ml Meßkolben eingewogen und dieser mit Isopropanol/Wasser 20:1 aufgefüllt. Dabei wurden die Einwaagen so gewählt, daß der Quotient der Konzentrationen [Disulfan] / $[Salz]^2$ genau eins ergab. In diese Lösung wurden in einem Becherglas unter leichtem Rühren eine Doppelblechplatinelektrode und eine Kalomelelektrode getaucht. Nach ca. 1 h war das vom Potentiometer angezeigte Potential konstant. Das Normalpotential ergibt sich hieraus unter Berücksichtigung des Potentials der Kalomelelektrode (KCl gesättigt) von 244.4 mV.
Einwaagen mg :

	Ammoniumsalz	Disulfan
Bp^1	900.9	22.38
Bp^2	900.9	22.38
Bp^3	766.6	15.11
Bp^4	965.5	24.43

9.6 HPLC

Die Trennungen im analytischen Maßstab wurden mit einem Perkin-Elmer Series 4 LC durchgeführt, die der Diastereomeren des Rhodiumkopmlexes (R)-38b im präparativen Maßstab mit einer DuPont Instruments 870 Chromatographic Pump (vgl. Kap.9.1). Als Säulenmaterial diente stets Kieselgel 5µm. Es wurden folgende Laufmittel verwendet:

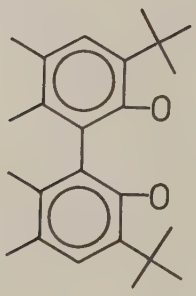
Trennung der Diastereomeren von	Laufmittel
$(Bp^1PS_2)_2Pd$	Hexan + 10% Methylenchlorid
$(Bp^3PS_2)_2Pd$	Hexan + 2% Essigsester
$(Bp^1PS_2)_3Co$	Hexan + 10% Methylenchlorid
$(Bp^2PS_2)_3Rh$	Hexan + 0.75% Essigester

9.6 Röntgenstrukturanalyse

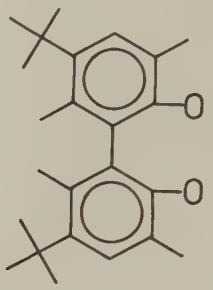
Es wurden alle symmetrieunabhängigen Reflexe bis $2\theta = 140°$ mit Cu K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) auf einem automatischen Diffraktometer Syntex $P2_1$ im ω-Scan gesammelt. Die Strukturlösung erfolgte durch Direktmethoden, zur Verfeinerung wurden nur die beobachteten Reflexe ($F > 3.92\sigma_F$) benutzt.

Wegen der großen thermischen Beweglichkeit der Methylgruppen konnten die Lagen der Wasserstoffatome nicht durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt werden, sondern mußten konstruiert werden. Alle Rechnungen wurden mit SHELXTL (Nicolet) auf einem Eclipse-Computer (Data General) durchgeführt, die Strukturplots wurden mit ORTEP II auf einem TR 445-Rechner (Telefunken) angefertigt.

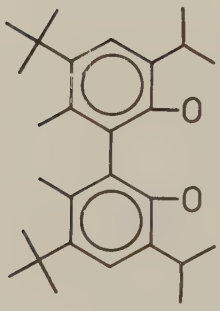
Übersicht der wichtigsten Biphenolgrundstrukturen und der im Text benutzten Abkürzungen



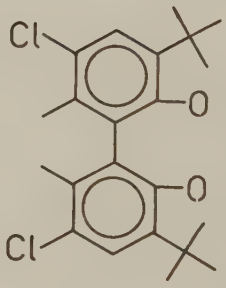
Bp^1



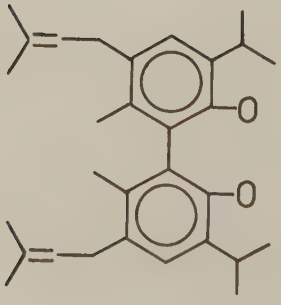
Bp^2



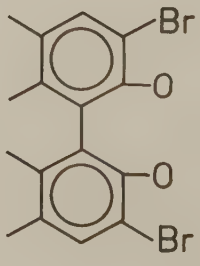
Bp^3



Bp^4



Bp^5

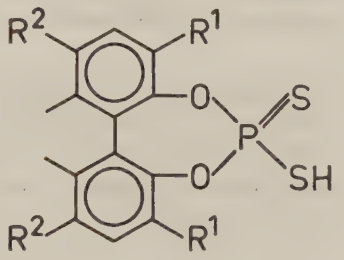


Bp^6

10 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden durch Reaktion entsprechend substituierter Biphenole mit P_4S_{10} die axial chiralen Dithiophosphorsäureester BpP(S)SH 3, 4, 6, 7, 8 und 22 dargestellt und im Falle der Verbindungen 3, 4 und 22 durch fraktionierte Kristallisation ihrer α-Methylbenzylammoniumsalze in die Antipoden gespalten.

	R^1	R^2
3	Methyl	t-Butyl
4	i-Propyl	t-Butyl
6	i-Propyl	Dimethylallyl
7	t-Butyl	Chlor
8	Brom	Methyl
22	t-Butyl	Methyl



Sie bilden als zweizähnige Liganden Bis- bzw. Tris-chelatkomplexe mit zahlreichen Metallen (u.a. Ni^{II}, Pd^{II}, Cu^{II}, Co^{II}, Co^{III}, Rh^{III}, In^{III}). Mittels ^{31}P-NMR und HPLC wurde festgestellt, daß die Komplexbildung bei Verwendung der racemischen Liganden $BpPS_2^-$, je nach Substitutionsmuster des Biphenylsystems, mit mehr oder weniger ausgeprägter Diastereoselektivität erfolgt, d.h. im Falle der Bis-chelat-komplexe $(BpPS_2)_2M$ (M = Ni, Pd) wird die Bildung eines der beiden möglichen Diastereomere R,R bzw. S,S (rac-Form) oder R,S (meso-Form) bevorzugt. Auch bei den Tris-chelat-komplexen $(BpPS_2)_3M$ (M = Co, Rh) weicht der Anteil der vier möglichen Diastereomere ΔRRR bzw.

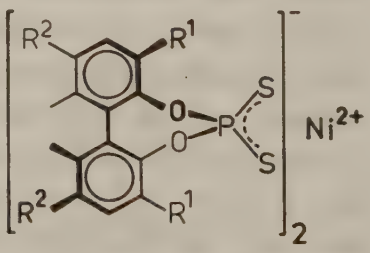
ΔSSS, ΔRRS bzw. ΔSRR, ΔRSS bzw. ΔRRS und ΔSSS bzw. ΔRRR deutlich vom statistisch zu erwartenden molaren Verhältnis ab. Dies trifft auch für die Tris-chelat-komplexe mit optisch aktiven Liganden (R)- bzw. (S)-$BpPS_2^-$ bezüglich der hier möglichen Diastereomere ΔRRR bzw. ΔSSS und ΔRRR bzw. ΔSSS zu. Im Falle des Rhodiumkomplexes von (R)-3 wurden diese durch HPLC im präparativen Maßstab getrennt und charakterisiert.

Bei der Bildung der Ester BpP(S)SR (R = sec-Butyl-, Tetrahydropyranyl-, Norbornyl-) konnte hingegen keine nennenswerte Diastereoselektivität beobachtet werden.

Durch ORD-Messungen wurde die absolute Konfiguration der optisch aktiven Liganden (R)- bzw. (S)-$BpPS_2^-$ ermittelt und die bevorzugte absolute Konfiguration ihrer Tris-chelat-komplexe (Δ bzw.Λ) abgeleitet.

Die optisch aktiven Nickelkomplexe (R)-29a und (R)-29c sind als Festkörper tiefblau, (R)-29b und alle racemischen Komplexe hingegen violett gefärbt. (Lösungen dieser Komplexe, ob optisch aktiv oder racemisch, sind stets violett.)

	R^1	R^2
(R)-29a	t-Butyl	Methyl
(R)-29b	Methyl	t-Butyl
(R)-29c	i-Propyl	t-Butyl



Röntgenografischen Untersuchungen zufolge ist dieser "Chirodi-

chroismus" auf eine tetraedrische Verzerrung des üblicherweise planaren NiS_4-Chromophors bei (R)-29a zurückzuführen. Die Farbverschiebung läßt sich qualitativ anhand eines einfachen Ligandenfeldmodells erklären. Darüberhinaus konnte die zuvor aus ORD-Messungen abgeleitete absolute Konfiguration der Liganden durch anomale Röntgendispersion bestätigt werden.

Schließlich konnte gezeigt werden, daß die Nickelkomplexe (R)-29a und (R)-29c, bemerkenswerterweise jedoch nicht (R)-29b, chirale Lewisbasen enantioselektiv zu oktaedrischen Diaddukten gemäß: $NiL_2 + 2\,B \rightleftarrows NiL_2B_2$ (NiL_2 = (R)-29) anlagern.

Dieser Nachweis wurde sowohl durch Spaltung der Addukte und anschließende Untersuchung der optischen Aktivität der abgespaltenen Base, als auch durch kalorimetrische Bestimmung der Adduktbildungsenthalpien ΔH_+ und ΔH_- mit d- bzw. l-Ephedrin erbracht, wobei die Differenz der Adduktbildungsenthalpien $|\Delta H_+ - \Delta H_-| = \Delta(\Delta H)$ als Maß für die Enantioselektivität betrachtet wurde. Ein Zusammenhang zwischen Enantioselektivität und dem Substitutionsmuster des Biarylsystems im Liganden konnte aufgezeigt werden.

Die postulierte Konstitution der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurde durch Elementaranalyse sowie durch die Ergebnisse magnetischer, osmometrischer und spektroskopischer Untersuchungen (^{31}P-NMR, ^{1}H-NMR, UV, IR, ORD, MS, EPR) erhärtet.

11 Literaturverzeichnis

1. W. Kreiser
   Nachr. Chem. Tech. Lab. 29, 609 (1981)
2. L.H. Pignolet (Edt.)
   Homogeneous Catal. Met. Phosphin Complexes
   Plenum, New York (1983)
3. I. Ojima
   Pure Appl. Chem. 56, 99 (1984)
4. J. Weishaeupl
   Oesterr. Chem. Z. 85, 1 (1984)
5. G. Consiglio und P. Pino
   Adv. Chem. Ser. 1982, 337
6. V. Caplar, G. Comisso und S. Vitomir
   Synthesis 1981, 85
7. L. Horner und G. Simons
   Anorg. Chem., Org. Chem. 39B, 512 (1984)
8. H. Brunner und R. Becker
   Angew. Chem. 96, 221 (1984)
9. I. Ojima, K. Yamamoto und M. Kumada
   Aspects Homogeneous Catal. 3, 185 (1977)
10. W.H. Pirkle und D.W. House
    J. Org. Chem. 44, 1957 (1979)
11. a) E. Gil-Av
        J. Mol. Evol. 6, 131 (1975)
    b) S. Weinstein, L. Feibusch und E. Gil-Av
        J. Chromat. 12b, 97 (1976)
12. a) V. Schurig und R. Weber
        Angew. Chem. 95, 797 (1983)
    b) V. Schurig
        Asymmetric Synth. 1, 59 (1983)
    c) V. Schurig
        Angew. Chem. 96, 733 (1984)
13. V.A. Davankov
    Adv. Chromatogr. 18, 139 (1980)
14. E. Lindner und E.U. Kuester
    Z. Naturforsch. 39B, 115 (1984)

15. H. Hashimoto
Senryo to Yakuhin 28, 179 (1983)
16. E.A. Broger
Ger. Offen. DE 3,302,697 (1983)
C.A. 100: 22797a
17. K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi und U. Kumada
Tetrahedron Lett. 1977, 1389
18. R.H. Grubbs und R.A. deVries
Tetrahedron Lett. 1977, 1879
19. S. Miyano, M. Nawa und H. Hashimoto
Chem. Lett. 1980, 7932
20. a) A.Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ho, T. Souchi und R. Noyori
J.A.C.S. 102, 7932 (1980)
b) A. Miyashita, H. Takaya, H. Souchi und R. Noyori
Tetrahedron 40, 1245 (1984)
21. a) J. Jacques, C. Fauquey und R. Viterbo
Tetrahedron Lett. 48, 4617 (1971)
b) R. Viterbo und J. Jacques
Ger. Offen. 2,212,660 (1972)
22. F. Mikes und G. Boshart
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 173
23. E. Hoffmann
Dissertation, Düsseldorf 1981
24. A. Uehara, T. Kubota und R. Tsuchiya
Chem. Lett. 1983, 441
25. R. Stephan
Diplomarbeit, Düsseldorf 1981
26. a) L. Anschütz und W. Marquardt
Naturwissenschaften 42, 644 (1955)
b) L. Anschütz und W. Marquardt
Chem. Ber. 89, 1119 (1956)
27. B.A. Arbuzov, R.A. Kadyrov, R.P. Arshinova und N.A. Mukmeneva
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1981, 784
28. M.S. Bhatia und R. Pawanjit
Indian J. Chem. Sect. 15B, 1151 (1977)

29. T. Costa und H. Schmidbauer
Chem. Ber. 115, 1367 (1982)
30. S.D. Pastor, J.D. Spivack, L.P. Steinhuebl und C. Matzura
Phosphorus Sulfur 15, 253 (1983)
31. M. Rasberger
U.S. U4,301,061 (1981)
C.A. 96:69055w
32. A. Uehara und J.C. Bailar jun.
J. Organomet. Chem. 239, 1 (1982)
33. a) H.F. Mahler
Dissertation Düsseldorf 1978
b) W. Kuchen und H.F. Mahler
Phosphorus Sulfur 8, 139 (1980)
34. R. Nilges
Diplomarbeit, Düsseldorf 1983
35. a) W. Kuchen, J. Delventhal und H. Keck
Angew. Chem. 84, 485 (1972)
b) W. Kuchen, J. Delventhal und H. Keck
Angew. Chem. 84, 832 (1972)
c) J. Delventhal, H. Keck und W. Kuchen
J. Chromat. 95, 238 (1974)
36. U. Braun
Dissertation Düsseldorf 1983
37. G. Rehage
Nachr. Chem. Tech. Lab. 32, 287 (1984)
38. R.N. Meals
Pure Appl. Chem. 13, 141 (1966)
39. C. Eaborn und R.W. Bott in Mac Diarmid
Organometallic Compounds of Group IV Elements
Marcel Dekker, New York 1968
40. C.L. Shilling jr.
J. organomet. Chem. 29, 93 (1971)
41. K. Kochloefl, W. Liebelt und H. Knözinger
Chem. Comm. 1977, 510
42. H. Knözinger, E.W. Thornton und M. Wolf
J. Chem. Soc. Faraday I 1979, 75

43. P. Tundo und P. Venturello
J. Am. Chem. Soc. 101, 6606 (1979)
44. E.L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen
Verlag Chemie, Weinheim 1966
45. D.C. Iffland und H. Siegel
J. Am. Chem. Soc. 80, 1947 (1958)
46. K. Mislow, S. Hyden und H. Schaefer
J. Am. Chem. Soc. 84, 1449 (1962)
47. M.M. Harris
Progr. Stereochem. 2, 157 (1958)
48. a) D.M. Hall und M.M. Harris
J. Chem. Soc. 1960, 490
b) D.M. Hall
Progress Stereochem. 4, 1 (1969)
49. K. Weinges, W. Kasel, U. Huber-Patz, H. Rodewald und
H. Irngartinger
Chem. Ber. 117, 1868 (1984)
50. K. Nobusuke, M. Ohigawa, N. Hasaka, I. Kuono, Y. Kawahara
und Y. Fujita
J. Org. Chem. 46, 389 (1981)
51. L.C. Cross und W. Klyne
Pure Appl. Chem. 45, 11 (1976)
52. R.S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog
Angew. Chem. 78, 413 (1966)
53. IUPAC, Nomenclature of Organic Compounds, Sections A,B and C
Butterworths 1971
54. D. Hellwinkel, Die systematische Nomenklatur der org. Chemie
Springer-Verlag, Berlin 1974
55. H. Musso in "Oxidative Coupling of Phenols"
W.I. Taylor und A.R. Battersby (Edt.)
Marcel Dekker, New York 1967
56. D.R. Armstrong, C. Cameron, D.C. Nonhebel und P.G. Perkins
J. Chem. Soc., Perkin Trans.II 1983, 563
57. K. Auwers
Ber. 29, 1105 (1896)
58. M. Bhattacharjie und M.K. Mahanti
Int. J. Chem. Kinet. 15, 197 (1983)

59. B. Feringa und H. Wynberg
J. Am. Chem. Soc. 98, 3372 (1976)
60. F.R. Hewgill und G.B. Howie
Aust. J. Chem. 31, 1061 (1978)
61. J. Brussee und A.C.A. Jansen
Tetrahedron Lett. 24, 3261 (1983)
62. B. Feringa und H. Wynberg
Tetrahedron Lett. 18, 4447 (1977)
63. W.W. Kaeding
J. Org. Chem. 28, 1063 (1963)
64. D.S. Tarbell
Org. Reactions II, 1 (1944)
65. F. Scheinmann, R. Barner und H. Schmid
Helv. 51, 1603 (1968)
66. M. Frantsi, G. Lindstein und O. Wennerström
Acta Chem. Scand. B36, 135 (1982)
67. K. Sasse in Houben-Weyl-Müller, Methoden der org. Chemie
4. Aufl., Bd. XII, 2, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1964
68. D.E. Ailman und R.J. Magee in G.M. Kosolapoff und L. Maier,
Organic Phosphorus Compounds, Vol. 7, Wiley-Interscience
New York 1976
69. N.I. Zemlyanski und L.V. Glushkova
Zh. Obshch. Khim. 37, 775 (1967)
70. V.P. Kalashnikov
Zh. Obshch. Khim. 40, 1954 (1970)
71. W.Kuchen und J. Kutter
Z. Naturforsch. 34b, 1332 (1979)
72. E.P. Kyba und S.P. Rines
J. Org. Chem. 47, 4800 (1982)
73. a) P. Crabbe, Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry, Holden-Day, San Francisco 1965
b) P. Crabbe und W. Klyne,
Tetrahedron 23,3449 (1967)
74. I. Hanazaki und H. Akimoto
J. Am. Chem. Soc. 94, 4102 (1972)
75. K. Burger, Coordination Chemistry: Experimental Methods,
Butterworths, London 1973

76. K. Mislow, M.A.W. Glass, R.E. O'Brien, P. Rutkin, D.H. Steinberg, J. Weiss und C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. 84, 1455 (1962)
77. a) E.W. Hoffmann, W. Kuchen, W. Poll und H. Wunderlich Angew. Chem. 91, 448 (1979) Angew. Chem. Int. Ed. 18, 415 (1979)
b) W. Poll und H. Wunderlich Acta Cryst. B36, 1191 (1980)
c) W. Poll, H. Wunderlich und H.-G. Wussow Z. Krist. 149, 103 (1979)
78. A. Rohrbeck Dissertation, Düsseldorf 1970
79. J.R. Wasson, G.M. Woltermann und H.J. Stoklosa Fortschr. Chem. Forsch. 35, 65 (1973)
80. a) C.K. Jørgensen J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1571 (1962)
b) C.K. Jørgensen, Adv. Chem. Phys. 5, 33 (1963)
81. a) J.D. Lebedda und R.A. Palmer Inorg. Chem. 11, 484 (1972)
b) J.D. Lebedda und R.A. Palmer Inorg. Chem. 12, 108 (1973)
82. G. Ciullo und A. Sgamellotti Z. Phys. Chem. 100, 67 (1976)
83. a) V. Kastalsky und J.F. McConell Acta Cryst. B25, 909 (1969)
b) J.F. McConell und V. Kastalsky Acta Cryst. 22, 853 (1967)
84. S.E. Livingstone und A.E. Mikhelson Inorg. Chem. 9, 2545 (1970)
85. J. Lewis und R.G. Wilkins, Modern Coordination Chemistry, Interscience Publ., New York (1960)
86. R.G. Cavell, W. Byers, E.D. Day und P.M. Watkins Inorg. Chem. 11, 1598 (1972)
87. H.B. Gray, Transition Metal Chem. 1, 239 (1965)
88. A.R. Latham, V.C. Hascall und H.B. Gray Inorg. Chem. 4, 788 (1965) und dort zitierte Literatur

89. S. Pawlenko in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1980
90. a) V. Schurig, Inorg. Chem. 11, 736 (1972)
b) V. Schurig, Angew. Chem. 89, 113 (1977)
c) V. Schurig, Angew. Chem. 93, 806 (1981)
d) V. Schurig, Angew. Chem. 95, 327 (1983)
91. W. Kuchen, D. Mootz, W. Poll und R. Stephan
13. International Congress of Crystallography, Collected Abstracts, Hamburg FRG, C-309, 09.4-28 (1984)
Acta Cryst. A40, Supplement, C-309 (1984)
92. M.R. Churchill und J. Wormald
Inorg. Chem. 10, 1778 (1971)
93. G.S. Nikolov
Vortrag Düsseldorf 1984, bisher unveröffentlicht
94. S.I. Shupack, E. Billig, R.J.H. Clark, R. Williams und H.S. Gray
J. Am. Chem. Soc. 86, 4594 (1964)
95. A.A.G. Tomlinson und C. Furlani
Inorg. Chim. Acta 3, 487 (1969)
96. R. Dingle
Inorg. Chem. 10, 1141 (1971)
97. N.S. Hush und R.J.M. Hobbs
Progr. Inorg. Chem. 10, 259 (1968)
98. H.L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akad. Verlagsges., Frankfurt/Main, 1967
99. W. Tuszynski und G. Gliemann
Z. Naturforsch. 34a, 211 (1978)
100. L.L. Lohr jr.
J. Am. Chem. Soc. 100, 1093 und 1100 (1978)
101. a) W. Kuchen und A. Judat
Chem. Ber. 100, 991 (1967)
b) K. Diemert und W. Kuchen
Chem. Ber. 104, 2592 (1971)
102. a) R.N. Mukherjee, M.S. Venkateshan und M.D. Zingde
J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1043 (1974)
b) R.N. Mukherjee und M.D. Zingde
ibid 36, 547 (1974)

c) R.N. Mukherjee und M.D. Zingde
ibid 36, 1418 (1974)
d) R.N. Mukherjee
ibid 38, 917 (1976)
e) R.N. Mukherjee und M.D. Zingde
Indian J. Chem. 13, 1341 (1975)
f) R.N. Mukherjee und M.D. Zingde
ibid 14a, 54 (1976)
g) R.N Mukherjee, M.D. Zingde und M.M. Dhingra
J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 689 (1976)
h) M.M. Dhingra, R.N. Mukherjee und M.D. Zingde
ibid 38, 1259 (1976)
103. A. Sgamellotti, C. Furlani und F. Magrini
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2655 (1968)
104. G. Ciullo, C.Furlani, L. Sestili und A. Sgamellotti
Inorg. Chim. Acta 5, 489 (1971)
105. R. L. Carlin und D.B. Losee
Inorg. Chem. 9, 2087 (1970)
106. M.U. Fayyaz und M.W. Grant
Aust. J. Chem. 30, 285 (1977)
107. R.Ripan, C. Mirel und D.Lupu
Rev. Roum. Chim. 13, 303 (1968)
108. a) P.S. Shetty und Q. Fernando
J. Am. Chem. Soc. 92, 3964 (1970)
b) T. Marshall und Q. Fernando
Anal. Chem. 44, 1346 (1972)
c) W. Rudzinski, M. Shiro und Q. Fernando
ibid 47, 1194 (1975)
109. a) D.B. Sowerby und I. Haiduc
Inorg. Chim. Acta 17, L15 (1976)
b) R. Micu-Semeniuc, L. Silaghi-Dumitrescu und I. Haiduc
Inorg. Chim. Acta 17, 5 (1976)
110. A. Furuhashi, T. Nomura und M. Sugimoto
J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1415 (1974)
111. C. K. Jørgensen
Acta Chem. Scand. 17, 533 (1963)
112. M. Nanjo und T. Yamasaki
J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 2411 (1970)

113. a) H.E. Francis, G.L. Tincher, W.F. Wagner, J.R. Wasson und G.M. Woltermann
Inorg. Chem. 10, 2620 (1971)
b) J.R. Angus, G.M. Woltermann und J.R. Wasson
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 837 (1971)
c) J.R. Angus, G.M. Woltermann, W.R. Vincent und J.R. Wasson
J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3041 (1971)
d) ibid. 33, 3967 (1971)
e) J.R. Angus und J.R. Wasson
J. Coord. Chem. 1, 309 (1971)
114. C.P. Bhasin, G. Srivastava und R.C. Mehrotra
Inorg. Chim. Acta 77, L131 (1983)
115. L.F. Black und D.P. Graddon
Inorg. Chim. Acta Lett. 30, L327 (1978)
116. M. Livingstone
Inorg. Chem. 9, 2545 (1970)
117. a) A.A. Shklyaev und V.F. Anufrienko
Zhurnal Strukt. Khim. 16, 1082 (1975)
b) A.A. Shklyaev, V.F. Anufrienko und V.D. Ogorodnikov
Zhur. Strukt. Khim. 14, 994 (1973)
118. a) N.D. Yordanov und D. Shopov
Inorg. Chim. Acta 5, 679 (1971)
b) N.D. Yordanov und D. Shopov
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 19 (1973)
119. L.Tschugaeff und W. Sokoloff
Ber. D. Chem. Ges. 42, 55 (1909)
120. K. Bernauer
Fortsch. Chem. Forsch. 65, 1 (1976)
121. G.J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York 1962
122. F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorg. Chemie, Verlag Chemie, Interscience Publishers 1974
123. A. Weiss und H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1973
124. a) R. Philipp, Dissertation, Düsseldorf 1977
b) W. Kuchen und R. Philipp
Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 241 (1978)

125. a) D. Tatone, T.C. Dich, R. Nacco und C. Botteghi
J. Org. Chem. 40, 2987 (1975)
b) C. Botteghi, G. Caccia und S. Gladiali
Synth. Commun. 6, 549 (1976)
126. W. Hemminger und G. Höhne, Grundlagen der Kalorimetrie, Verlag Chemie, Weinheim, 1979
127. C.K. Jørgensen
Acta Chem. Scand. 16, 2017 (1962)
128. R.G. Cavell, E.D. Day, W. Byers und P.M. Watkins
Inorg. Chem. 11, 1759 (1972) und dort zitierte Literatur
129. J. Ferguson
J. Chem. Phys. 39, 116 (1963)
130. IUPAC
Pure Appl. Chem. 28, 75 (1971)
131. J.H. Dunlop und R.D. Gillard
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 9, 185 (1966)
132. A.M. Sargeson in F.P. Dwyer und D.P. Mellor, Chelating Agents and Metal Chelates, Kap. 5, Academic Press, New York 1964
133. L.L. Costanzo, I. Fragala, S. Giuffrida und G. Condorelli
Inorg. Chim. Acta 28, 19 (1978)
134. J.D. Lebedda und R.A. Palmer
Inorg. Chem. 10, 2704 (1971)
135. R.S. Nyholm
Quaterly Rev. VII,4, 377 (1953)
136. T.M. Dunn in J. Lewis und R.G. Wilkins, Modern Coordination Chemistry, Interscience Publ., New York 1960
137. J. Hidaka und B.E. Douglas
Inorg. Chem. 3, 1724 (1964)
138. A.J. McCaffery, S.F. Mason und R.E. Ballard
J. Chem. Soc. 1965, 2883
139. K.R. Butler und M.R. Snow
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 541 (1972)
140. J.F. McConell und A. Schwartz
Acta Cryst. B 28, 1546 (1972)
141. C.L. Raston, A.H. White und A.C. Willis
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 2429

142. P.E. Schipper in B.E. Douglas und Y. Saito (Edt.), Stereochemistry of Optically Active Transition Metal Compounds, Am. Chem. Soc. 1980
143. H.H. Schmidtke
Z. Phys. Chem. 40, 96 (1964)
144. N. Bernth und E. Larsen
Acta Chem. Scand. A32, 545 (1978)
145. D.A. Buckingham, C.R. Clark, M.M. Deva und R.F. Tasker
Inorg. Chem. 22, 2754 (1983)
146. D.L. Kepert
Progr. Inorg. Chem. 23, 1 (1977)
147. C.L. Raston und A.H. White
J. Chem. Soc. Dalton 1975, 2425
148. S. Merlino
Acta Cryst. B24, 1441 (1968)
149. T. Brennan und I. Bernal
J. Phys. Chem. 73, 443 (1969)
150. C.L. Raston und A.H. White
J. Chem. Soc. Dalton 1976, 32
151. H. Hertel und W. Kuchen
Chem. Ber. 104, 1735 (1971)
152. W. Kuchen und A. Rohrbeck
Chem. Ber. 105, 132 (1972)
153. A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam 1968
154. K. DeArmond und W.J. Mitchell
Inorg. Chem. 11, 181 (1972)
155. R.G. Cavell, W. Byers und E.D. Day
Inorg. Chem. 10, 2710 (1971)
156. Y. Tanabe und S. Sugano
J. Phys. Soc. (Japan) 9, 753 und 766 (1954)
157. C.K. Jørgensen, Orbitals in Atoms and Molecules, Academic Press 1962
158. A.A.G. Tomlinson
J. Chem. Soc. (A) 1971, 1409
159. H. Krebs und W. Schuhmacher
Z. Anorg. Allg. Chem. 344, 187 (1966)

160. P. Crabbe und A.C. Parker in
Physical Methods in Chemistry, IIIc
Wiley & Sons Inc., New York 1971
161. C. Djerassi
Proc. Chem. Soc. 1964, 314
162. G. Snatzke (Edt.), Optical Rotatory Dispersion and
Circular Dichroism in Organic Chemistry
Heyden & Son Ltd., London 1967
163. a) D. Forster und D.M.L. Goodgame
J. Chem. Soc. 1965, 268
b) D. Forster und D.M.L. Goodgame
J. Chem. Soc. 1965, 454
164. C.D. Burbridge und D.M.L. Goodgame
J. Chem. Soc. A 1968, 1074
165. J.H. Clark, R.S. Nyholm und F.B. Taylor
J. Chem. Soc. A 1967, 1802
166. A.H. White, R. Roper, E. Kokot, H. Watermann und
R.L. Martin
Austr. J. Chem. 17, 294 (1964)
167. A. Terzis, S. Filippakis, D. Metzafos, V. Petrouleas und
Angelos Malliaris
Inorg. Chem. 23, 334 (1984)
168. J.A. McCleverty
Progr. Inorg. Chem. 10, 49 (1968)
169. D. Coucouvanis
Progr. Inorg. Chem. 11, 233 (1970)
170. R. Eisenberg
Progr. Inorg. Chem. 12, 295 (1970)
171. A.H. Ewald, R.L. Martin, E. Sinn und A.H. White
Inorg. Chem. 8, 1837 (1969)
172. A.G. Massey in Comprehensive Inorganic Chemistry, III
Pergamon Press, Oxford, 1973
173. a) W. Rudzinski und Q. Fernando
Anal. Chem. 50, 472 (1978)
b) W. Rudzinski, L. Echegoyen und W. Jobin
J. Agric. Food Chem. 28, 469 (1980)
174. A.C. Hill
J. Sci. Food Agr. 20, 4 (1969)

175. E.L. Abramov, L.N. Semenova und K. Gafurov
Uzb. Khim. Zh. 16, 14 (1972)
176. M. Bonamico, G. Dessy, A. Mugudi, A. Vaciaga und
L. Zambonelli
Acta Cryst. 19, 886 (1965)
177. A. Pignedoli und G. Peyronel
Gazz. Chim. Ital. 92, 745 (1962)
178. B.H. O'Connor und E.N. Maslen
Acat Cryst. 21, 828 (1968)
179. F.K.B. Einstein und J.S. Field
Acta Cryst. B30, 2928 (1974)
180. G.M. Larin, P.M. Solozhenkin, M.E. Dyatkina und
N.I. Konitsya
Zhur. Strukt. Khim. 12, 26 (1971)
181. J.I. Zink und R.S. Drago
J. Am. Chem. Soc. 94, 4550 (1972)
182. W. Kuchen und H. Mayatepek
Chem. Ber. 101, 3454 (1968)
183. S.L. Lawton, W.J. Rohrbaugh und G.T. Kokotailo
Inorg. Chem. 11, 612 (1972)
184. K.E. Schwarzhans
Angew. Chem. 82, 975 (1970)
185. A.I. Busev und A.N. Shishkov
Zh. Anal. Khim. 23, 181 (1968)
186. J.R. Wasson
Inorg. Chem. 10, 1531 (1971)
187. L.K. White und R.L. Belford
J. Am. Chem. Soc. 98, 4428 (1976)
188. D. Attanasio, C.P. Keijzers, J.P. Van de Berg und
J.P. DeBoer
Mol. Phys. 31, 501 (1976)
189. N. Vezentan, O. Cozar und I. Milan
Stud. Univ. Babes-Bolayi, Ser. Phys. 20, 10 (1975)
C.A. 84:67422s
190. a) R.K. Cowsik, R. Kumari und R. Srinivassan
J. Chem. Phys. 59, 5517 (1973)
b) R.K. Cowsik und R. Srinivassan
Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp. 1972, C, 531

c) R.K. Cowsik und R. Srinivassan
Chem. Phys. Lett. 16, 183 (1972)
191. I.F. Gainulin
Radiospektr. 1973, 76
C.A. 79:25384
192. a) N.D. Yordanov und D.Shopov
Chem. Phys. Lett. 16, 60 (1972)
b) N.D. Yordanov und D. Shopov
J. Mol. Struct. 19, 617 (1973)
c) D. Shopov und N.D. Yordanov
Inorg. Chem. 9, 1943 (1970)
193. a) G.M. Larin und I.V. Miroshuichenko
Zhur. Strukt. Khim. 13, 727 (1972)
b) G.M. Larin und M.E. Dyatkina
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 1414
194. a) L.A. Bylinskaya, B.M. Kozyrev, I.V. Ovchinikov und
A.I. Filippov
J. Mol. Struct. 19, 719 (1973)
b) L.A. Bylinskaya, I.V. Ovchinikov, R.A. Cherkasov und
V.V. Ovchinikov
Zh. Neorg. Khim. 19, 420 (1974)
195. G. Krishnamoorthy und B.S. Prabhananda
J. Magn. Res. 30, 273 (1978)
196. N.S. Garif'yanov und B.M. Kozyrev
Zhur. Strukt. Khim. 6, 773 (1965)
197. H.J. Keller und K.E. Schwarzhans
Angew. Chem. 82, 227 (1970)
198. H.M. McConnel
J. Chem. Phys. 25, 709 (1956)
199. Karlsruher Nuklidkarte IV (1974)
Gernsbach & Sohn Verlag, München
200. W. Kuchen, J. Metten und A. Judat
Chem. Ber. 97, 2306 (1964)
201. W. Kuchen und H. Hertel
Chem. Ber. 101, 1991 (1968)
202. P.N. Mohan Das, K. Diemert und W. Kuchen
Indian J. Chem. 15A, 29 (1977)

203. P. Coggon, J.D. Lebedda, A.T. McPhail und R.A. Palmer
Chem. Commun. 1970, 78
204. F. Bonati und G. Minghetti
Inorg. Chim. Acta 3, 161 (1969)
205. H. Abrahamson, J.R. Heiman und L.H. Pignolet
Inorg. Chem. 14, 2070 (1975)
206. D.L. Kepert, C.L. Raston, N.K. Roberts und A.H. White
Aust. J. Chem. 31, 1927 (1978)
207. W. Szczepaniak, B. Juskowiak und R. Krzystof
Pol. J. Chem. 53, 755 (1979)
208. a) S. Akerström
Arkiv Kemi 14, 387 (1959)
b) S. Akerström
Arkiv Kemi 24, 479 (1965)
209. W. Kuchen, K. Strolenberg und J. Metten
Chem. Ber. 96, 1733 (1963)
210. K. Sasse in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen
Chemie, 4. Aufl., XII,2, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1964
211. S.L. Lawton
Inorg. Chem. 9, 2269 (1970)
212. B.C. Gilbert, P.A. Kelsall, M.D. Sexton,
G.D.G. McConnacchie und M.C.R. Symons
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1984, 629
213. J. Mathow, Dissertation, Düsseldorf 1984
214. V.V. Ovchininkov, A.R. Garifzyanov, R.A. Cherkasov und
V.F. Toropova
Zhur. Obs. Khim. 50, 67 (1980)
215. G.R. Norman, W.M. LeSuer und T.W. Martin
J. Am. Chem. Soc. 74, 161 (1952)
216. J.F.W. McOmie, Protective Groups in Organic Chemistry,
Plenum Press, New York 1973
217. G.A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973)
218. W. Kirmse und S. Brandt
Chem. Ber. 117, 2524 (1984)
219. H.-O. Kalinowski
Nachr. Chem. Tech. Lab. 32, 874 (1984)
220. C. Glidewell
Inorg. Chim. Acta 25, 159 (1977)

221. G. Mavel in E.F. Mooney, Ann. Rep. NMR Spectros. 5B (1973)
222. V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield, J.R. van Wazer in M. Grayson, E.J. Griffith, Topics in Phosphorus Chemistry, 5, 227, Wiley Interscience, New York 1967
223. L. Cambi, Chim. Ind. (Mailand) 26, 97 (1944)
224. K. Mislow, M.A.W. Glass, H.B. Hopps, E. Simon und G.H. Wahl jr.
J. Am. Chem. Soc. 86, 1710 (1964)
225. D. Hellwinkel und W. Krapp
Phosphorus 6, 91 (1976)
226. T. Costa und H. Schmidbaur
Chem. Ber. 115, 1367 (1982)
227. W. Rudzinski, G.T. Behnke und Q. Fernando
Inorg. Chem. 16, 1206 (1977)
228. I. Haiduc, I. Silaghi-Dumitrescu, R. Grecu, R. Constantinescu und L. Silaghi-Dumitrescu
J. Mol. Struct. 114, 467 (1984)
229. H. Günzler und H. Böck, IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1975
230. G. Allen und R.C. Colclough
J. Chem. Soc. 1957, 3912
231. L.C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, Heyden, London 1974
232. D.M. Adams und J.B. Cornell
J. Chem. Soc. (A) 1968, 1299
233. D. Alford, A. Menefee und C.B. Scott
Chem. Ind. 1959, 514
234. H. Keck, W. Kuchen und H.F. Mahler
Org. Mass. Spectrom. 15, 591 (1980)
235. B.N. Figgis und J. Lewis in J. Lewis und R.G. Wilkins Modern Coordination Chemistry, Interscience Publ. Inc., New York 1960
236. K.D. Bode in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage Bd. VI/1c, Stuttgart 1976
237. Organikum, VEB, Berlin 1976
238. H.E. Smith, M.E. Warren und L.I. Katzin
Tetrahedron 24, 1327 (1968)

12 IR-Daten $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

12.1 Derivate von Bp^1H_2

(R)-$Bp^1P(S)SH$ (R)-22

3000 w, 2960 s, 2910 m, 2870 m, 2550 w, 1480 m, 1470 w, 1450 w, 1440 w, 1420 m, 1410 m, 1395 w, 1385 w, 1365 m, 1255 m, 1210 s, 1190 m, 1160 w, 1075 w, 1020 vs, 895 vs, 875 w, 850 m, 835 m, 820 w, 800 w, 780 w, 755 w, 715 m, 705 s, 695 s, 660 w, 640 w, 610 m, 550 w, 525 w, 500 w, 480 w,460 w

((R)-$Bp^1PS_2)_2Ni$ 2 3-sec-Butylpyridin

2960 s, 2920 s, 2870 s, 1630 w, 1610 m, 1555 w, 1495 w, 1480 m, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1425 s, 1410 s, 1395 m, 1385 m, 1365 m, 1320 w, 1255 m, 1220 s, 1195 s, 1160 m, 1075 w, 1065 w, 1020 vs, 960 w, 930 w, 910 w, 880 vs, 840 s, 825 vs, 800 m, 785 m, 750 m, 710 m, 685 vs, 665 s, 650 m, 620 s, 550 m, 530 w, 490 w, 460 w, 400 w, 325 w

((R)-$Bp^1PS_2)_2Ni$ 2 4-sec-Butylpyridin

3060 w, 2960 s, 2930 s, 2920 s, 2900 s, 2870 s, 1635 w, 1610 m, 1600 w, 1555 w, 1510 w, 1495 w, 1480 m, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1425 s, 1410 s, 1395 m, 1385 m, 1365 m, 1315 w, 1280 w, 1255 m, 1220 s, 1195 m, 1165 m, 1100 w, 1070 w, 1020 vs, 1015 s, 1000 w, 995 w, 960 w, 930 w, 910 w, 875 s, 840 w, 820 s, 815 s, 795 m, 780 m, 755 m, 710 m, 685 vs, 660 m, 650 m, 620 s, 550 m, 530 w, 490 w, 460 w, 400 w, 325 w

((R)-$Bp^1PS_2)_2Ni$ 2 MBA

2960 s, 2910 s, 2870 m, 1600 w, 1580 w, 1490 w, 1475 w, 1450 m, 1440 m, 1425 m, 1410 m, 1395 w, 1380 w, 1360 w, 1280 w, 1255 w, 1210 s, 1190 m, 1160 w, 1080 w, 1060 w, 1020 vs, 930 w, 910 w, 870 vs, 840 m, 825 s, 800 w, 780 w, 755 m, 720 m, 700 m, 685 vs, 660 m, 650 w, 620 s, 550 w, 530 w, 490 w, 460 w, 400 w

$(Bp^1PS_2)_2Pd$ 35a

2995 m, 2960 s, 2910 m, 2860 m, 1480 m, 1440 m, 1425 m, 1410 s, 1395 m, 1385 w, 1365 m, 1275 w, 1255 m, 1210 s, 1180 s, 1160 m, 1075 w, 1020 vs, 990 w, 880 vs, 850 s, 830 s, 800 w, 780 w, 755 w, 715 w, 705 w, 670 m, 660 m, 645 m, 620 s, 550 w, 530 w, 485 w, 305 m

$(Bp^1PS_2)_2Co$ 36a

3000 m, 2960 s, 2910 m, 2870 m, 1740 w, 1585 w, 1555 w, 1480 m, 1440 m, 1425 m, 1410 s, 1395 m, 1385 w, 1360 m, 1280 w, 1255 m, 1210 vs, 1190 m, 1160 m, 1080 w, 1020 vs, 1000 w, 930 w, 890 vs, 850 s, 830 s, 800 w, 780 w, 755 w, 715 m, 685 m, 670 s, 660 m, 650 m, 620 s, 550 w, 530 w, 490 w,

460 w, 400 w, 350 w, 310 m, 300 w

$((R)\text{-}Bp^1PS_2)_2Co$ 2 4-sec-Butylpyridin

2960 s, 2920 s, 2870 m, 1610 m, 1600 w, 1550 w, 1500 w, 1480 m, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1425 m, 1410 s, 1395 m, 1380 w, 1360 w, 1320 w, 1280 w, 1255 w, 1215 s, 1190 m, 1160 m, 1075 w, 1065 w, 1020 vs, 990 w, 910 w, 875 vs, 840 s, 820 s, 800 m, 780 w, 750 m, 710 m, 690 s, 675 m, 660 m, 650 m, 620 s, 550 w, 530 w, 490 w, 460 w, 400 w

$(Bp^1PS_2)_3Co$ 37a

2960 s, 2910 m, 2860 m, 1480 m, 1440 m, 1420 m, 1410 s, 1395 m, 1385 m, 1365 m, 1280 w, 1255 m, 1210 s, 1185 s, 1160 m, 1075 w, 1020 vs, 930 w, 910 m, 880 vs, 845 s, 830 s, 800 w, 780 w, 755 m, 710 w, 660 m, 650 m, 620 s, 550 w, 530 w, 500 w, 485 w, 460 w, 350 w, 290 w

$(Bp^1PS_2)_3Rh$ 38a

2960 s, 2920 m, 2910 m, 2860 m, 1480 m, 1440 m, 1410 s, 1395 m, 1385 m, 1365 m, 1320 w, 1280 w, 1255 m, 1210 s, 1180 m, 1160 m, 1075 w, 1020 vs, 1010 vs, 930 w, 910 m, 870 vs, 850 s, 825 vs, 800 w, 780 m, 750 w, 710 w, 665 m, 650 m, 620 s, 545 w, 530 w, 480 w, 460 w, 400 w, 360 w, 280 m

$(Bp^1PS_2)_3Cr$ 39a

2960 s, 2910 m, 2860 m, 1740 w, 1600 w, 1480 m, 1440 m, 1420 m, 1410 s, 1395 m, 1385 m, 1365 m, 1330 w, 1320 w, 1280 w, 1255 m, 1210 s, 1185 s, 1160 m, 1075 w, 1020 vs, 955 m, 910 m, 890 vs, 850 m, 830 s, 810 w, 800 w, 780 w, 755 w, 710 w, 675 s, 660 m, 650 m, 640 w, 620 m, 550 w, 530 w, 485 w, 455 w, 305 m

$(Bp^1PS_2)_2Fe$ 40a

2960 s, 2910 s, 2870 m, 1705 w, 1695 w, 1675 w, 1595 w, 1480 m, 1455 w, 1440 m, 1425 m, 1410 m, 1395 w, 1385 w, 1360 m, 1255 w, 1210 s, 1190 m, 1160 w, 1090 w, 1075 w, 1020 vs, 1000 w, 930 w, 910 w, 880 vs, 850 m, 830 s, 820 m, 795 w, 780 w, 755 w, 750 w, 710 m, 685 vs, 660 m, 650 m, 620 s, 550 w, 530 w, 490 w, 460 w, 400 w

$(Bp^1PS_2)_3Fe$ 41a

2950 s, 2910 m, 2860 m, 1480 w, 1440 m, 1420 m, 1410 m, 1395 w, 1385 w, 1365 w, 1255 w, 1210 s, 1190 m, 1160 w, 1075 w, 1020 vs, 885 vs, 850 m, 830 s, 800 w, 780 w, 755 w, 710 w, 685 w, 675 m, 660 m, 650 m, 620 s, 545 w, 530 w, 485 w, 455 w

$(Bp^1PS_2)_2Cu$ 42a

2995 w, 2960 s, 2910 m, 2870 m, 1480 w, 1470 w, 1450 w, 1440 m, 1420 m, 1410 m, 1395 w, 1385 w, 1355 w, 1275 w, 1255 w, 1210 s, 1190 m, 1155 m, 1075 w, 1015 vs, 885 vs, 850 m, 830 m, 800 w, 780 w, 755 w, 715 w, 670 s, 660 m, 650 m, 620 s, 550 w, 530 w, 490 w, 460 w, 400 w, 345 w, 290 m

Bp^1PS_2Cu 43a

2960 s, 2920 m, 2870 m, 1940 w, 1480 w, 1460 w, 1450 w, 1440 m, 1425 m, 1410 m, 1395 w, 1380 w, 1365 w, 1260 m, 1210 s, 1190 m, 1160 w, 1095 m, 1075 m, 1020 vs, 945 w, 910 w, 880 vs, 850 s, 825 s, 800 m, 755 w, 710 w, 675 s, 665 m, 640 m, 610 m, 600 w, 540 w, 520 m, 500 w, 485 w, 465 w

$(Bp^1PS_2)_3Tl$ 45a

2960 s, 2920 s, 2870 m, 1480 m, 1465 m, 1450 m, 1440 m, 1425 m, 1410 s, 1395 m, 1385 w, 1365 w, 1275 w, 1255 w, 1210 s, 1190 s, 1160 m, 1075 w, 1020 vs, 885 vs, 850 s, 830 s, 800 w, 780 w, 755 w, 715 m, 700 m, 665 w, 640 m, 615 m, 610 m, 600 m, 540 w, 520 m, 500 w, 480 w, 460 w, 400 w

$(Bp^1PS_2)_3In$ 46a

3000 w, 2960 vs, 2910 s, 2860 m, 1740 w, 1600 w, 1480 m, 1440 m, 1425 m, 1410 s, 1385 m, 1365 m, 1280 w, 1255 m, 1210 vs, 1185 s, 1160 m, 1075 w, 1020 vs, 930 w, 880 vs, 850 s, 830 s, 800 w, 780 w, 755 w, 715 m, 680 s, 670 m, 660 m, 645 m, 620 s, 545 w, 530 m, 500 w, 490 w, 460 w, 400 w, 390 w, 355 w, 285 w

Bp^1PS_2Tl 48a

2950 s, 2910 s, 2860 s, 1710 w, 1480 m, 1460 m, 1440 m, 1425 m, 1410 m, 1395 m, 1380 m, 1360 m, 1280 w, 1250 m, 1220 s, 1190 m, 1160 m, 1075 w, 1025 vs, 1000 w, 910 w, 870 vs, 835 s, 820 s, 800 w, 780 w, 750 w, 710 m, 675 vs, 660 m, 650 s, 620 s, 545 w, 530 w, 490 w, 400 w

$Bp^1P(S)S$-sec-Butyl 53a

3000 w, 2960 s, 2910 s, 2865 m, 1740 w, 1550 w, 1480 m, 1460 m, 1440 m, 1425 m, 1410 m, 1395 m, 1380 m, 1365 m, 1275 w, 1255 m, 1215 s, 1190 m, 1160 m, 1075 w, 1055 w, 1020 vs, 995 w, 950 w, 925 w, 905 m, 890 vs, 845 s, 830 s, 800 w, 780 w, 755 m, 720 s, 705 vs, 660 w, 635 m, 610 s, 600 m, 550 w, 525 w, 500 w, 485 w, 455 w, 400 w

$Bp^1P(S)S$-THP 54a

2950 s, 2860 s, 1730 w, 1555 w, 1480 m, 1460 m, 1450 m, 1435 m, 1425 m, 1410 m, 1395 w, 1385 w, 1360 m, 1335 w, 1315 w, 1275 w, 1255 m, 1210 s, 1195 s, 1185 s, 1160 m, 1110 m, 1075 s, 1045 m, 1035 s, 1020 vs, 995 s, 955 w, 925 w, 890 vs, 875 s, 845 s, 830 s, 810 m, 800 w, 785 m, 770 w, 755

w, 730 m, 720 m, 705 s, 680 w, 665 w, 640 m, 610 s, 600 m, 545 w, 520 m, 500 w, 455 w, 400 w, 355 w

$Bp^1P(S)S$-Norbornyl 55a

2950 s, 2910 s, 2865 s, 1740 w, 1480 m, 1450 m, 1440 m, 1425 m, 1410 m, 1395 m, 1385 m, 1365 m, 1310 w, 1300 w, 1280 w, 1265 w, 1250 m, 1210 s, 1190 m, 1160 m, 1130 w, 1075 w, 1020 vs, 995 m, 945 w, 930 w, 920 w, 905 m, 890 vs, 865 s, 845 s, 830 s, 800 w, 785 w, 755 m, 715 s, 705 vs, 665 m, 640 m, 610 s, 545 w, 530 w, 500 w, 485 w, 455 w, 400 w

12.2 $((Ephedrin O)_2PS_2)_2Ni$

3350 w/br, 3280 w, 3090 w, 3050 w, 3020 m, 3000 w, 2970 m, 2930 m, 2880 m, 2810 w, 1510 m, 1490 vs, 1480 s, 1470 s, 1465 s, 1445 s, 1415 m, 1385 m, 1355 m, 1345 m, 1335 m, 1320 m, 1300 m, 1285 m, 1205 w, 1160 w, 1095 m, 1065 m, 1025 w, 985 m, 965 m, 915 w, 905 w, 895 w, 840 w, 740 m, 695 s, 640 w, 530 w, 485 w, 450 w, 430 w

12.3 Derivate von Bp^2H_2

$Bp^2P(S)SH$ 3

2960 s, 2920 m, 2870 m, 2580 w, 2520 w, 1740 w, 1605 w, 1465 m, 1425 m, 1395 m, 1385 w, 1360 m, 1320w, 1270 w, 1250 w, 1200 s, 1145 s, 1055 s, 1020 s, 1000 w, 985 w, 940 s, 920 m, 885 vs, 845 m, 835 m, 815 w, 790 w, 780 w, 745 w, 725 m, 710 s, 685 w, 655 w, 640 w, 620 m, 605 m, 580 w, 555 w, 540 w, 525 w, 475 w, 450 w, 370 w

Bp^2H_2 12

3490 vs, 3420 s, 3000 s, 2960 vs, 2910 s, 2870 s, 1765 w, 1750 w, 1605 w, 1565 m, 1480 s, 1470 vs, 1440 s, 1395 m, 1380 m, 1365 s, 1335 m, 1280 s, 1270 m, 1235 vs, 1215 vs, 1145 s, 1060 m, 1040 s, 1010 m, 980 m, 930 m, 925 w, 920 m, 885 m, 880 m, 855 m, 800 w, 775 w, 760 w, 750 w, 725 w, 685 w, 665 w, 645 w, 630 w, 560 w, 530 w, 480 m, 430 m, 355 w, 330 w, 310 w

$Bp^2PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ 23b

3080 w, 2960 vs, 2930 s, 2870 s, 2790 w, 2730 m, 2680 w, 2640 w, 2530 w, 1750 w, 1595 w, 1560 w, 1470 s, 1430 m, 1395 m, 1380 m, 1360 m, 1315 w, 1270 w, 1250 m, 1215 s, 1205 m, 1150 m, 1105 w, 1055 m, 1025 m, 995 w, 985 w, 935 s, 920 m, 880 m, 855 s, 810 s, 795 s, 780 s, 740 m, 720 m, 695 vs, 660 m, 625 s, 610 w, 580 w, 560 m, 530 w, 455 w, 370 w

$Bp^2PS_2^-NH_4^+$ 23c

3430 w/br, 3260 m, 3100 m/br, 2960 vs, 2920 s, 2870 m, 1610 w, 1465 m,

1425 s, 1395 m, 1360 m, 1320 w, 1270 w, 1250 w, 1215 s, 1205 m, 1150 m, 1055 m, 1025 m, 995 w, 985 w, 935 m, 920 w, 875 m, 855 s, 815 m, 800 s, 780 m, 745 m, 725 m, 695 vs, 660 m, 630 s, 615 w, 580 w, 560 w, 550 w, 530 w, 460 w, 440 w, 375 w

Bp^2PS_2MBA 25b

3420 w/br, 3200 w/br, 2960 vs, 2920 s, 2870 s, 2550 w, 2450 w, 1585 w, 1465 s, 1425 m, 1395 w, 1385 w, 1360 m, 1315 w, 1290 w, 1270 w, 1250 m, 1215 s, 1205 m, 1150 m, 1085 w, 1055 s, 1025 m, 995 w, 980 w, 935 s, 920 m, 870 m, 855 s, 815 m, 800 s, 780 m, 765 w, 745 m, 725 m, 695 vs, 660 m, 625 s, 610 w, 580 w, 560 m, 545 w, 530 w, 475 w, 455 w, 445 w, 375 w

Bp^2PS_2AMP 26

3450 w/br, 3150 w/br, 3080 w, 2960 vs, 2910 s, 2870 s, 1585 w, 1470 s, 1435 m, 1395 w, 1380 m, 1360 m, 1320 w, 1270 w, 1250 m, 1235 w, 1215 s, 1205 s, 1150 m, 1130 w, 1100 w, 1055 m, 1025 m, 995 w, 985 w, 935 s, 920 m, 870 m, 855 s, 825 w, 810 s, 795 s, 780 m, 755 w, 745 w, 725 m, 695 vs, 660 m, 625 s, 615 w, 580 w, 560 w, 550 w, 530 w, 475 w, 455 w, 375 w

$(Bp^2PS_2)_2Ni$ 29b

2960 s, 2920 m, 2870 m, 1750 w, 1605 w, 1565 w, 1465 m, 1430 m, 1395 m, 1380 w, 1365 m, 1320 w, 1265 w, 1250 w, 1200 s, 1160 w, 1145 m, 1055 s, 1020 m, 995 m, 940 vs, 920 s, 890 s, 870 vs, 850 m, 840 m, 825 s, 780 w, 755 w, 725 w, 680 s, 655 m, 635 s, 615 w, 605 w, 580 w, 560 w, 530 w, 485 w, 345 m

$((R)\text{-}Bp^2PS_2)_2Ni$ 2 3-sec-Butylpyridin

3000 m, 2960 s, 2930 s, 2870 m, 1750 w, 1605 w, 1580 w, 1560 w, 1470 s, 1460 s, 1430 s, 1395 m, 1380 w, 1360 m, 1320 w, 1270 w, 1250 m, 1230 w, 1215 s, 1205 s, 1150 s, 1105 w, 1055 s, 1025 m, 1000 w, 940 s, 920 m, 875 s, 865 vs, 835 m, 815 vs, 780 w, 760 s, 725 m, 705 m, 695 vs, 675 w, 660 m, 630 s, 615 w, 580 w, 560 m, 530 w, 460 w, 420 w, 375 w, 345 w

$((R)\text{-}Bp^2PS_2)_2Ni$ 2 4-sec-Butylpyridin

3000 m, 2980 s, 2920 s, 2870 m, 1940 w, 1615 m, 1560 w, 1495 w, 1470 m, 1460 m, 1450 m, 1425 m, 1395 m, 1380 w, 1360 m, 1320 w, 1270 w, 1250 m, 1215 s, 1205 s, 1150 m, 1055 s, 1025 m, 995 w, 940 s, 920 m, 875 s, 865 vs, 840 m, 820 vs, 780 w, 750 m, 725 m, 695 vs, 680 w, 660 m, 630 s, 615 w, 580 w, 560 m, 530 w, 460 w, 345 w

$((R)\text{-}Bp^2PS_2)_2Ni$ 2 MBA

3030 m, 2970 s, 2920 s, 2870 m, 1600 w, 1585 m, 1490 m, 1470 s, 1455 s, 1430 m, 1395 w, 1380 w, 1360 w, 1315 w, 1270 w, 1250 w, 1215 m, 1205 m, 1150 m, 1085 w, 1055 s, 1025 m, 1000 w, 995 w, 940 s, 920 m, 875 m, 860 s,

835 w, 815 s, 800 s, 780 m, 760 m, 740 w, 720 w, 695 vs, 660 m, 625 m, 610 w, 580 w, 560 w,

$(Bp^2PS_2)_2Pd$ 35b

2960 s, 2930 m, 2870 m, 1605 w, 1565 w, 1465 m, 1425 m, 1395 w, 1380 w, 1365 m, 1315 w, 1265 w, 1250 w, 1210 m, 1200 s, 1160 w, 1145 m, 1055 s, 1020 m, 995 m, 940 vs, 920 s, 870 vs, 850 m, 840 w, 825 s, 780 w, 755 w, 745 w, 725 w, 700 w, 670 m, 650 m, 635 s, 615 w, 605 w, 580 w, 560 w, 530 w, 305 m

$(Bp^2PS_2)_2Co$ 36b

2960 vs, 2915 s, 2870 m, 1605 w, 1565 w, 1465 s, 1430 m, 1405 w, 1395 m, 1385 w, 1365 w, 1310 w, 1295 w, 1260 w, 1250 w, 1215 s, 1205 s, 1175 w, 1160 m, 1145 vs, 1120 m, 1075 m, 1055 s, 1035 m, 1020 m, 995 w, 935 vs, 920 m, 875 s, 840 w, 820 m, 780 w, 740 w, 725 w, 695 m, 680 w, 655 w, 630 w, 615 w, 580 w, 560 w, 475 w

$(Bp^2PS_2)_3Co$ 37b

2960 s, 2920 m, 2870 m, 1600 w, 1465 m, 1425 m, 1395 w, 1380 w, 1365 m, 1320 w, 1265 w, 1250 w, 1210 m, 1200 s, 1145 m, 1055 s, 1020 m, 995 w, 940 vs, 920 m, 870 vs, 850 m, 820 s, 780 w, 755 w, 745 w, 725 w, 705 w, 670 w, 650 w, 635 s, 580 w, 560 w, 530 w, 305 w

$(Bp^2PS_2)_3Rh$ 38b

2960 s, 2920 s, 2870 m, 1605 w, 1560 w, 1470 s, 1430 m, 1395 m, 1380 w, 1365 m, 1320 w, 1275 w, 1250 m, 1210 s, 1200 s, 1145 m, 1055 s, 1040 m, 1020 m, 995 w, 940 vs, 930 s, 870 vs, 845 m, 820 s, 800 w, 780 w, 760 w, 740 w, 725 w, 695 w, 670 m, 650 m, 630 s, 610 w, 580 w, 560 m, 530 w, 480 w, 450 w, 340 w, 290 w

$(Bp^2PS_2)_3Cr$ 39b

2960 s, 2930 s, 2870 m, 1600 w, 1565 w, 1465 s, 1425 m, 1395 m, 1360 m, 1320 w, 1280 w, 1250 m, 1210 m, 1200 s, 1145 s, 1050 s, 1000 w, 935 vs, 920 m, 870 vs, 845 m, 820 s, 780 w, 755 w, 740 w, 725 w, 710 w, 700 w, 685 m, 655 m, 630 s, 580 w, 560 w, 530 w, 450 w, 365 w, 340 w, 310 m

$(Bp^2PS_2)_2Cu$ 42b

2960 s, 2920 m, 2870 m, 1600 w, 1465 m, 1425 m, 1395 m, 1380 w, 1365 m, 1320 w, 1270 w, 1250 w, 1200 s, 1145 m, 1055 s, 1020 m, 995 w, 940 vs, 920 m, 870 vs, 850 m, 820 s, 780 w, 755 w, 725 w, 705 w, 680 s, 650 m, 630 s, 580 w, 560 m, 530 w, 440 w, 370 w, 340 w

Bp^2PS_2Cu 43b

2960 vs, 2920 s, 2870 m, 1605 w, 1470 m, 1425 m, 1395 w, 1380 w, 1365 w, 1320 w, 1260 s, 1210 m, 1200 s, 1145 m, 1120 m, 1090 s, 1055 vs, 1020 s, 940 s, 920 m, 865 s, 845 m, 820 s, 800 s, 740 w, 725 w, 680 s, 650 w, 620 w, 580 w, 555 w, 530 w, 510 w, 400 w, 380 w

$(Bp^2PS_2)_3Tl$ 45b

2960 s, 2920 s, 2870 m, 1600 w, 1470 s, 1430 m, 1395 m, 1380 w, 1365 m, 1320 w, 1270 w, 1250 m, 1210 m, 1200 s, 1145 s, 1055 s, 995 w, 940 vs, 920 s, 880 vs, 850 m, 825 m, 780 w, 745 w, 725 m, 705 s, 675 w, 655 w, 640 w, 620 m, 605 m, 585 w, 555 w, 535 m, 475 w, 445 w, 370 w

$(Bp^2PS_2)_3In$ 46b

2960 s, 2920 s, 2870 s, 1600 m, 1480 s, 1425 s, 1395 m, 1380 m, 1365 m, 1320 w, 1270 m, 1250 m, 1210 s, 1200 s, 1145 s, 1055 s, 1020 s, 995 m, 940 vs, 920 m, 870 vs, 850 m, 825 s, 805 w, 780 w, 760 w, 745 w, 725 m, 695 s, 655 m, 630 m, 610 w, 580 w, 560 m, 540 w, 370 w, 350 w

Bp^2PS_2Tl 48b

2960 s, 2920 s, 2870 m, 1750 w, 1710 w, 1600 w, 1560 w, 1465 s, 1425 m, 1395 w, 1380 w, 1360 s, 1315 w, 1265 w, 1250 m, 1215 s, 1205 s, 1150 s, 1090 w, 1055 s, 1025 s, 1000 w, 935 s, 920 m, 875 m, 855 vs, 820 m, 805 vs, 780 m, 740 w, 720 m, 680 vs, 655 s, 625 s, 610 w, 575 w, 555 m, 545 w, 530 w, 450 w, 370 w, 340 w

$(Bp^2P(S)S)_2$ 49b

2960 s, 2920 s, 2870 m, 1605 w, 1565 w, 1460 s, 1425 m, 1395 w, 1385 w, 1365 m, 1315 w, 1270 w, 1250 w, 1210 m, 1200 s, 1160 w, 1145 s, 1075 w, 1050 s, 1025 s, 995 w, 940 vs, 920 m, 880 vs, 850 m, 830 m, 805 w, 740 w, 725 m, 705 s, 675 w, 650 w, 640 w, 620 w, 600 w, 580 w, 555 w, 535 w, 515 w, 470 w, 450 w, 365 w

$Bp^2P(S)Cl$ 52b

2960 s, 2920 m, 2870 m, 1710 w, 1605 w, 1465 m, 1425 m, 1395 m, 1380 w, 1365 m, 1315 w, 1290 w, 1265 w, 1250 w, 1195 s, 1145 m, 1055 m, 1020 m, 1000 w, 945 s, 920 m, 900 s, 890 vs, 870 m, 850 m, 830 m, 780 w, 755 w, 745 w, 730 s, 720 s, 675 w, 650 w, 640 w, 625 w, 600 m, 575 w, 555 w, 540 m, 525 w, 475 w, 450 w, 370 w

$Bp^2P(S)S$-sec-Butyl 53b

2960 s, 2920 m, 2870 m, 1605 w, 1465 m, 1425m, 1395 w, 1380 w, 1360 w, 1265 w, 1250 w, 1210 m, 1205 s, 1145 m, 1055 s, 1025 m, 995 w, 940 s, 920 w, 875 vs, 870 s, 840 m, 825 m, 805 w, 780 w, 755 w, 740 w, 730 m, 710 s,

660 w, 640 w, 620 w, 605 m, 580 w, 555 w, 540 w, 525 w, 375 w

$Bp^2P(S)S$-THP 54b

3000 m, 2960 vs, 2920 s, 2870 s, 1605 w, 1565 w, 1470 s, 1465 vs, 1440 m, 1430 m, 1395 w, 1380 w, 1360 m, 1335 w, 1310 w, 1280 m, 1225 s, 1215 s, 1205 s, 1150 s, 1075 w, 1055 m, 1040 s, 1020 m, 1000 w, 980 w, 940 m, 920 w, 875 s, 855 w, 845 m, 825 m, 800 w, 740 w, 725 m, 710 m, 680 w, 660 w, 645 w, 620 w, 605 w, 580 w, 555 w, 540 w, 525 w, 425 w, 360 w

$Bp^2P(S)S$-Norbornyl 55b

2950 s, 2910 m, 2860 m, 1740 w, 1600 w, 1465 m, 1450 m, 1425 m, 1395 w, 1380 w, 1365 w, 1315 w, 1295 w, 1265 w, 1245 w, 1210 m, 1200 s, 1145 m, 1055 s, 1020 m, 995 w, 940 s, 920 m, 885 m, 875 vs, 870 vs, 840 m, 825 m, 805 w, 780 w, 755 w, 740 w, 730 s, 710 s, 670 w, 650 w, 640 w, 620 m, 605 m, 575 w, 555 w, 540 m, 525 w, 450 w, 405 w, 375 w

12.4 Derivate von Bp^3H_2

$Bp^3P(S)SH$ 4

2960 vs, 2930 s, 2870 s, 2580 w, 2540 w, 1770 w, 1600 w, 1460 s, 1435 m, 1395 m, 1360 s, 1330 m, 1310 w, 1260 w, 1250 w, 1210 w, 1200 s, 1165 w, 1125 m, 1105 w, 1080 m, 1075 w, 1020 s, 1005 m, 940 s, 925 m, 890 vs, 875 s, 835 m, 810 w, 795 w, 780 w, 745 w, 730 m, 710 s, 705 s, 680 w, 670 w, 640 m, 620 m, 610 m, 565 w, 540 w, 520 w, 510 w, 480 w, 460 w

Bp^3H_2 13

4010 vs, 2950 vs, 2920 s, 2860 s, 1775 w, 1605 w, 1565 w, 1460 s, 1440 s, 1430 s, 1400 s, 1375 w, 1360 s, 1340 m, 1305 m, 1290 m, 1280 s, 1260 w, 1250 m, 1230 m, 1210 s, 1190 w, 1160 s, 1125 m, 1105 m, 1080 w, 1070 w, 1025 m, 920 w, 890 m, 860 w, 840 w, 770 w, 760 w, 730 w, 690 w, 680 w, 660 m, 630 w, 580 w, 525 w, 505 w, 465 m, 430 w, 350 w

$Bp^3PS_2^- NH_4^+$ 23d

3150 m/br, 2960 vs, 2870 s, 1615 w, 1460 s, 1430 s, 1395 s, 1335 m, 1310 w, 1265 w, 1250 w, 1210 m, 1205 s, 1170 w, 1125 m, 1105 w, 1080 w, 1020 s, 1005 m, 940 m, 925 w, 885 m, 865 s, 850 s, 820 m, 800 m, 785 m, 740 w, 730 m, 700 vs, 685 m, 660 w, 650 w, 620 m, 575 w, 530 w

$Bp^3PS_2^- NH_4^+$ 2 $(C_2H_5)_2O$

3250 m, 3110 m, 3070 m, 2960 vs, 2870 s, 2800 m, 1765 w, 1615 w, 1460 s, 1440 s, 1430 s, 1395 s, 1385 m, 1365 m, 1340 m, 1310 w, 1270 w, 1250 w, 1220 m, 1205 s, 1180 w, 1160 w, 1150 w, 1125 m, 1100 w, 1090 m, 1080 w, 1070 w, 1020 s, 1105 w, 955 w, 940 m, 930 w, 890 w, 865 s, 850 s, 820 m,

800 s, 790 s, 740 w, 730 m, 695 vs, 680 m, 665 w, 650 m, 620 m, 575 m, 545 w, 525 w, 480 w, 375 w, 360 w

Bp^3PS_2MBA 25c

3150 w, 3060 w, 2960 vs, 2920 s, 2870 s, 2720 w, 2650 w, 2540 w, 2470 w, 1590 m, 1560 w, 1555 w, 1490 s, 1460 s, 1430 m, 1395 m, 1385 m, 1360 m, 1335 m, 1310 w, 1290 w, 1265 w, 1250 w, 1200 s, 1170 w, 1125 w, 1105 w, 1080 w, 1060 w, 1020 s, 1000 m, 960 w, 940 m, 925 w, 885 w, 860 s, 850 s, 820 s, 795 s, 785 s, 760 m, 740 w, 725 m, 695 vs, 675 s, 665 w, 650 m, 620 m, 575 m, 535 w, 525 w, 480 w, 380 w, 345 w

$(Bp^3PS_2)_2Ni$ 29c

2960 vs, 2920 s, 2870 s, 1765 w, 1600 w, 1460 s, 1435 m, 1395 m, 1385 m, 1365 s, 1335 m, 1310 w, 1260 w, 1250 m, 1195 s, 1165 w, 1120 m, 1105 w, 1080 m, 1015 s, 1000 s, 955 w, 940 s, 930 m, 900 m, 875 vs, 855 s, 835 m, 815 s, 780 w, 745 w, 725 w, 685 s, 665 s, 620 m, 575 m, 530 w, 480 w, 430 w, 340 m, 325 w

$((R)\text{-}Bp^3PS_2)_2Ni$ 2 3-sec-Butylpyridin

2960 vs, 2930 s, 2860 s, 1600 w, 1460 s, 1430 s, 1395 m, 1380 w, 1360 m, 1330 m, 1305 w, 1260 m, 1250 w, 1210 m, 1200 s, 1170 w, 1120 m, 1105 w, 1080 m, 1050 w, 1020 s, 1005 m, 940 s, 925 w, 890 m, 870 vs, 850 s, 825 m, 810 s, 790 m, 740 w, 730 m, 710 s, 695 s, 675 m, 665 m, 655 m, 645 w, 620 m, 575 m, 530 w, 475 w, 360 w, 345 w

$((R)\text{-}Bp^3PS_2)_2Ni$ 2 4-sec-Butylpyridin

2960 vs, 2920 s, 2870 s, 1610 s, 1600 m, 1560 w, 1460 s, 1430 m, 1395 m, 1380 w, 1360 m, 1335 m, 1310 w, 1260 w, 1250 w, 1210 m, 1200 s, 1170 w, 1120 m, 1105 w, 1080 w, 1070 w, 1020 s, 1005 m, 995 w, 955 w, 935 s, 920 w, 885 m, 870 vs, 850 s, 825 s, 810 s, 785 m, 740 w, 725 w, 710 w, 695 vs, 675 w, 665 m, 650 w, 620 m, 575 m, 530 w, 480 w, 340 w

$((R)\text{-}Bp^3PS_2)_2Ni$ 2 MBA

3310 w, 3260 w, 3170 w, 3120 w, 3060 w, 3030 w, 2960 vs, 2930 s, 2870 m, 1600 m, 1490 w, 1460 s, 1450 s, 1395 w, 1385 w, 1375 w, 1360 m, 1335 m, 1310 w, 1240 w, 1250 w, 1210 m, 1200 s, 1170 w, 1125 m, 1105 w, 1085 m, 1065 m, 1020 s, 1000 m, 940 m, 925 w, 910 w, 880 m, 870 s, 850 s, 830 w, 820 m, 810 m, 800 s, 790 m, 760 m, 740 w, 725 w, 695 s, 690 vs, 670 s, 650 w, 620 m, 570 m, 550 w, 540 w, 525 w, 480 w, 380 w, 350 w

$(Bp^3PS_2)_2Pd$ 35c

2960 vs, 2930 s, 2870 m, 1600 w, 1460 s, 1445 m, 1430 m, 1395 m, 1390 w, 1365 s, 1335 m, 1310 w, 1260 w, 1250 w, 1195 s, 1170 w, 1120 m, 1105 w, 1080 m, 1015 s, 1000 s, 940 s, 925 w, 900 m, 880 vs, 855 s, 835 m, 820 s,

780 w, 745 w, 725 w, 680 m, 660 s, 620 m, 575 m, 530 w, 480 w, 340 w,310 m

$(Bp^3PS_2)_2Co$ 36c

2960 vs, 2930 s, 2860 m, 1710 w, 1670 w, 1595 w, 1460 s, 1430 m, 1395 m, 1385 m, 1360 s, 1330 m, 1310 w, 1260 w, 1250 w, 1200 s, 1165 w, 1120 m, 1105 w, 1080 w, 1020 s, 1000 s, 955 w, 940 s, 925 w, 900 m, 875 vs, 855 s, 835 m, 815 s, 780 w, 730 w, 685 s, 665 s, 620 m, 570 m, 350 w, 310 w

$(Bp^3PS_2)_3Co$ 37c

2960 vs, 2920 s, 2870 m, 1760 w, 1710 w, 1600 w, 1460 s, 1430 m, 1395 l, 1385 w, 1360 s, 1330 m, 1310 w, 1260 w, 1250 w, 1195 s, 1165 w, 1120 m, 1105 w, 1080 w, 1015 s, 1000 s, 940 s, 925 m, 870 vs, 855 s, 825 m, 815 s, 780 w, 745 w, 725 w, 705 w, 680 m, 660 m, 620 m, 570 m, 530 w, 480 w, 345 w, 360 w

$(Bp^3PS_2)_3Rh$ 38c

2960 vs, 2870 s, 1600 w, 1460 s, 1430 m, 1400 m, 1390 w, 1375 w, 1365 s, 1335 m, 1310 w, 1260 w, 1250 w, 1200 s, 1165 w, 1120 m, 1105 w, 1085 w, 1020 vs, 1000 s, 940 s, 925 w, 875 vs, 855 s, 825 m, 815 s, 800 w, 785 w, 745 w, 730 w, 715 w, 695 w, 680 m, 665 m, 655 m, 630 w, 620 m, 570 m, 530 w, 480 w, 345 w, 290 w

$(Bp^3PS_2)_3Cr$ 39c

2960 vs, 2930 s, 2860 s, 2650 w, 2540 w, 2480 w, 1595 m, 1560 w, 1490 s, 1460 s, 1430 m, 1395 m, 1385 w, 1360 m, 1330 m, 1310 w, 1290 w, 1260 w, 1250 w, 1200 s, 1170 w, 1120 w, 1100 w, 1080 w, 1075 w, 1055 w, 1020 s, 1000 m, 935 m, 925 w, 885 m, 875 m, 860 s, 845 s, 820 s, 795 s, 785 s, 760 w, 740 w, 725 m, 695 vs, 675 s, 660 w, 650 w, 620 m, 570 m, 530 w, 520 w, 480 w, 375 w, 345 w, 335 w

$(Bp^3PS_2)_3Fe$ 41b

2960 vs, 2860 s, 1585 w, 1490 w, 1460 s, 1430 m, 1395 w, 1385 w, 1360 m, 1305 w, 1260 w, 1245 w, 1195 s, 1165 w, 1120 w, 1100 w, 1080 w, 1060 w, 1020 s, 1000 m, 935 s, 925 w, 870 s, 850 s, 810 m, 795 w, 780 m, 760 w, 725 w, 695 s, 660 m, 650 w, 615 m, 570 w, 535 w, 475 w, 345 w

$(Bp^3PS_2)_2Cu$ 42c

2960 vs, 2930 s, 2870 m, 1600 w, 1460 s, 1430 m, 1395 m, 1385 w, 1365 m, 1335 m, 1310 w, 1260 w, 1250 w, 1200 s, 1170 w, 1120 m, 1105 w, 1080 m, 1020 s, 1000 s, 940 s, 925 m, 900 m, 880 vs, 855 s, 835 m, 815 m, 780 w, 725 w, 685 s, 665 s, 620 m, 575 m, 530 w, 480 w, 345 w, 290 w

Bp^3PS_2Cu 43c

2960 vs, 2930 s, 2870 m, 1600 w, 1460 s, 1430 m, 1395 m, 1385 w, 1365 m, 1335 m, 1310 w, 1250 w, 1260 w, 1200 s, 1170 w, 1120 w, 1105 w, 1080 w, 1020 s, 1000 s, 955 w, 940 s, 925 w, 900 w, 870 vs, 855 s, 835 m, 810 s, 785 w, 715 w, 705 w, 725 w, 685 s, 670 m, 660 m, 645 m, 615 m, 565 w, 535 w, 510 w, 475 w, 460 w, 380 w, 350 w

$(Bp^3PS_2)_3Tl$ 45c

2960 vs, 2930 s, 2870 s, 1600 w, 1465 s, 1450 m, 1430 m, 1395 m, 1390 w, 1375 w, 1365 s, 1335 m, 1310 w, 1250 w, 1260 w, 1200 s, 1175 w, 1120 m, 1105 w, 1080 w, 1020 s, 1000 s, 955 w, 940 s, 925 w, 880 vs, 855 m, 835 m, 815 m, 780 w, 745 w, 720 m, 710 m, 685 w, 670 w, 650 w, 640 w, 620 m, 565 w, 540 w

$(Bp^3PS_2)_3In$ 46c

2960 vs, 2930 s, 2870 s, 1600 w, 1465 s, 1430 m, 1395 m, 1380 w, 1365 s, 1345 m, 1310 w, 1260 w, 1250 w, 1200 s, 1170 w, 1120 m, 1105 w, 1080 w, 1020 s, 1000 s, 955 w, 940 s, 925 w, 900 w, 875 vs, 855 s, 835 m, 815 m, 780 w, 755 w, 745 w, 730 w, 690 s, 670 m, 655 m, 620 s, 570 m, 540 w, 520 w, 480 w, 360 w

Bp^3PS_2Tl 48c

2960 vs, 2930 s, 2870 m, 1600 w, 1460 s, 1450 m, 1430 m, 1395 m, 1385 w, 1360 m, 1330 m, 1310 w, 1260 w, 1250 w, 1200 s, 1165 w, 1120 m, 1105 w, 1080 w, 1075 w, 1020 s, 1000 m, 940 m, 925 w, 885 m, 865 s, 850 vs, 825 s, 805 s, 785 m, 740 w, 725 m, 685 s, 665 s, 650 m, 620 m, 570 m, 525 w,475 w

$(Bp^3P(S)S)_2$ 49c

2960 vs, 2930 s, 2870 s, 1765 w, 1600 w, 1460 s, 1435 m, 1395 m, 1385 w, 1365 s, 1335 m, 1310 w, 1250 w, 1260 w, 1200 s, 1170 w, 1120 m, 1110 w, 1080 m, 1020 s, 1000 s, 955 w, 940 s, 925 m, 885 vs, 875 s, 855 m, 835 m, 820 m, 780 w, 745 w, 735 m, 730 m, 725 m, 710 m, 680 w, 660 w, 650 w, 640 m, 615 w, 605 m, 560 w, 535 w, 520 w, 490 w, 455 w, 355 w, 345 w, 335 w

$Bp^3P(S)Cl$ 52c

2990 m, 2960 vs, 2920 s, 2870 m, 1600 w, 1460 s, 1440 m, 1395 w, 1360 s, 1310 w, 1260 w, 1250 w, 1195 s, 1165 w, 1120 w, 1105 w, 1080 m, 1075 w, 1020 s, 1005 s, 940 s, 935 m, 905 s, 895 vs, 840 w, 820 w, 800 w, 780 w, 745 w, 730 s, 720 s, 680 w, 660 w, 640 w, 620 w, 610 w, 560 w, 540 w, 520 w, 510 w, 480 w, 460 w

$Bp^3P(S)S$-sec-Butyl 53c

2960 vs, 2930 s, 2870 m, 1600 w, 1460 s, 1435 m, 1395 w, 1385 w, 1360 s,

w, 905 s, 860 vs, 845 vs, 830 s, 780 w, 770 m, 715 m, 705 m, 695 w, 675 w, 665 m, 655 w, 640 w, 630 w, 620 w, 605 m, 540 w, 530 w, 515 w, 500 w, 460 w, 400 w, 350 w, 340 w

$(Bp^4PS_2)_3In$ 46d

3000 w, 2960 s, 2920 m, 2870 m, 1590 w, 1545 w, 1480 m, 1470 m, 1460 w, 1450 w, 1435 m, 1405 s, 1365 m, 1355 w, 1280 w, 1265 w, 1250 m, 1235 m, 1210 s, 1195 s, 1095 s, 1040 s, 1025 s, 995 m, 935 w, 905 ss, 870 s, 850 vs, 780 w, 770 m, 725 w, 710 m, 685 s, 665 m, 640 m, 620 s, 605 m, 540 m, 530 w, 460 w, 425 w, 400 w, 360 w,

Bp^4PS_2Tl 48d

2995 m, 2960 s, 2920 s, 2910 s, 2870 m, 1545 w, 1535 w, 1480 m, 1470 w, 1460 w, 1450 m, 1430 m, 1405 s, 1380 w, 1365 m, 1280 w, 1265 w, 1245 m, 1235 m, 1210 s, 1200 s, 1095 s, 1035 s, 1020 s, 990 w, 925 w, 900 m, 875 w, 850 m, 825 vs, 780 m, 770 m, 740 w, 720 w, 705 m, 675 vs, 650 w, 635 m, 620 s, 605 w, 540 m, 460 w, 400 w, 340 w

$(Bp^4PS(S)S)_2$ 49d

2995 m, 2960 s, 2920 s, 2860 m, 1710 w, 1540 w, 1480 m, 1470 m, 1450 m, 1430 m, 1405 s, 1365 m, 1355 m, 1280 w, 1260 m, 1250 m, 1230 m, 1205 s, 1195 s, 1095 s, 1030 s, 1020 s, 995 m, 980 m, 910 s, 875 s, 860 vs, 840 s, 820 w, 780 w, 770 m, 725 m, 710 s, 700 m, 655 m, 630 m, 610 m, 600 m, 590 w, 505 w, 450 w, 400 w

12.6 Derivate von Bp^5H_2

$Bp^5P(S)SH$ 6

2965 vs, 2930 s, 2870 m, 1465 m, 1445 m, 1425 s, 1395 w, 1385 w, 1375 w, 1365 m, 1335 m, 1320 w, 1260 w, 1255 w, 1210 s, 1195 w, 1175 w, 1165 w, 1145 w, 1110 m, 1090 m, 1015 vs, 980 w, 940 m, 895 s, 880 s, 860 s, 840 m, 820 l, 795 m, 755 m, 730 l, 715 vs, 680 w, 650 w, 605 m, 555 w,530 w,390 w

Bp^5H_2 18

3450 m/br, 3010 w, 2960 vs, 2920 s, 2910 s, 2870 s, 1615 w, 1580 w, 1510 s, 1465 m, 1450 s, 1440 s, 1430 s, 1410 s, 1375 m, 1360 w, 1335 w, 1275 s, 1220 m, 1195 m, 1180 s, 1155 s, 1140 m, 1100 w, 1090 m, 1035 m, 1005 w, 980 w, 930 w, 890 w, 850 m, 805 w, 775 w, 735 w, 580 w, 540 w, 440 w

$Bp^5PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ 23f

3040 m/br, 2960 vs, 2930 s, 2870 s, 2730 w, 2620 w, 2530 w, 1465 s, 1460 s, 1445 m, 1425 s, 1375 m, 1355 w, 1335 m, 1315 w, 1305 w, 1255 m, 1220 s, 1180 w, 1160 w, 1135 w, 1100 w, 1090 m, 1020 s, 980 w, 940 m, 925 w, 920

w, 890 m, 875 w, 850 s, 840 s, 805 m, 720 w, 690 vs, 680 m, 655 m, 640 w, 615 s, 560 w, 530 w, 490 w, 450 w, 440 w, 390 w, 335 w

$(Bp^5PS_2)_2Ni$ 29e

2960 s, 2920 s, 2910 s, 2860 m, 2720 w, 1670 w, 1600 w, 1490 w, 1470 m, 1425 s, 1395 w, 1380 m, 1360 m, 1335 m, 1320 m, 1270 w, 1250 m, 1240 w, 1205 s, 1170 m, 1165 m, 1140 w, 1100 w, 1085 m, 1010 vs, 940 s, 900 vs, 885 vs, 860 vs, 845 s, 825 m, 800 m, 780 w, 755 w, 730 w, 675 s, 620 s, 580 w, 555 w, 530 w, 450 w, 390 w, 340 m

$(Bp^5PS_2)_2Ni \ 2\ C_5H_5N$

2960 s, 2920 s, 2910 s, 2860 s, 1665 w, 1600 m, 1490 m, 1460 m, 1440 s, 1430 s, 1395 w, 1375 m, 1360 m, 1340 m, 1320 w, 1305 w, 1250 w, 1240 w, 1210 s, 1170 w, 1160 w, 1150 w, 1140 w, 1105 w, 1090 m, 1070 m, 1040 m, 1020 vs, 980 w, 940 s, 890 s, 880 s, 870 s, 855 vs, 835 s, 820 m, 790 s, 755 s, 730 w, 695 vs, 660 m, 650 m, 620 s, 550 w, 440 w, 390 w, 340 w

$(Bp^5PS_2)_2Pd$ 35e

2960 s, 2920 s, 2910 s, 2870 s, 2720 w, 1670 w, 1600 w, 1490 w, 1440 s, 1425 s, 1395 w, 1375 m, 1360 m, 1340 s, 1320 s, 1250 w, 1240 w, 1200 s, 1165 m, 1140 w, 1105 w, 1090 s, 1010 vs, 980 w, 940 s, 900 vs, 880 vs, 860 vs, 845 s, 820 m, 795 m, 780 w, 755 w, 730 w, 675 m, 670 m, 660 m, 620 s, 580 w, 555 w, 465 w, 455 w, 445 w, 390 w, 340 w, 310 m

$(Bp^5PS_2)_3Rh$ 38e

2960 vs, 2930 s, 2870 m, 1460 m, 1440 m, 1425 s, 1390 w, 1375 m, 1360 w, 1335 m, 1315 w, 1250 w, 1215 m, 1205 m, 1175 w, 1160 w, 1140 w, 1100 w, 1090 m, 1020 vs, 980 w, 940 m, 890 s, 880 s, 860 s, 850 m, 835 m, 805 w, 795 w, 785 w, 775 w, 765 w, 755 w, 720 w, 690 s, 680 m, 660 w, 635 w, 615 s, 555 w, 450 w, 390 w, 340 w, 290 w

$(Bp^5PS_2)_2Cu$ 42e

2960 s, 2920 s, 2910 s, 2870 m, 1600 w, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1425 m, 1395 w, 1380 w, 1360 w, 1335 m, 1325 w, 1250 w, 1210 s, 1165 m, 1140 s, 1100 s, 1095 s, 1090 s, 1015 vs, 980 w, 940 m, 900 s, 880 s, 860 s, 840 m, 820 w, 795 m, 755 w, 730 w, 710 w, 670 m, 635 w, 620 m, 585 w, 450 w, 390 w, 340 w, 290 w

$(Bp^5P(S)S)_2$ 49e

2960 vs, 2920 s, 2910 s, 2870 s, 1660 w, 1600 w, 1460 s, 1440 s, 1425 s, 1390 w, 1375 m, 1360 m, 1330 m, 1320 w, 1250 m, 1205 s, 1170 m, 1140 w, 1100 w, 1085 s, 1015 vs, 980 w, 940 s, 900 vs, 880 s, 860 s, 840 m, 820 m, 800 m, 775 w, 755 w, 730 m, 720 m, 710 s, 675 w, 645 m, 600 m, 565 w, 535 w, 520 w, 510 w, 500 w, 450 w, 390 w, 340 w

12.7 Derivate von Bp^6H_2

$Bp^6P(S)SH$ 8

2990 m, 2980 m, 2940 m, 2920 m, 2860 m, 2380 m/br, 1455 m, 1440 m, 1420 vs, 1380 w, 1370 w, 1360 w, 1280 w, 1245 w, 1225 s, 1210 m, 1160 m, 1030 m, 1010 s, 995 w, 970 m, 890 vs, 875 s, 860 vs, 825 s, 810 s, 770 m, 745 m, 735 s, 705 vs, 695 vs, 640 w, 630 s, 610 m, 590 w, 565 m, 520 m, 500 w, 485 w, 400 w, 380 w, 340 w, 300 w

Bp^6H_2 16

3490 m, 3150 vs/br, 3000 s, 2970 s, 2930 s, 2910 s, 1560 w, 1450 s, 1440 vs, 1390 m, 1375 m, 1325 m, 1295 m, 1280 m, 1265 m, 1230 s, 1180 s, 1160 s, 1020 s, 990 m, 980 m, 865 s, 810 m, 790 s, 750 w, 730 m, 670 w, 610 w, 540 w, 510 w, 470 m, 390 w, 360 w, 330 w

$Bp^6PS_2^-$ NH_4^+ 23h

3120 s/br, 2990 s, 2970 s, 2950 s, 2920 s, 1600 w, 1570 w, 1490 w, 1455 m, 1420 vs, 1400 s, 1360 m, 1280 m, 1250 m, 1235 s, 1210 m, 1160 m, 1110 w, 1080 w, 1030 m, 1010 s, 975 m, 885 w, 865 m, 830 vs, 795 s, 770 m, 740 s, 710 vs, 685 s, 650 m, 630 s, 600 w, 570 m, 530 w, 490 w, 465 w, 425 w, 410 w, 380 w, 340 w, 305 w

$Bp^6PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ 23g

2960 s, 2930 s, 2900 m, 2870 s, 2720 m, 2690 m, 2680 m, 2660 m, 2630 m, 2520 w, 1630 w, 1580 w, 1570 w, 1470 m, 1460 s, 1455 s, 1445 s, 1425 s, 1385 w, 1375 w, 1360 w, 1280 w, 1250 w, 1235 m, 1210 w, 1160 m, 1140 w, 1100 w, 1065 w, 1030 s, 1015 m, 1010 s, 980 m, 920 w, 900 w, 865 w, 830 vs, 790 s, 775 m, 740 s, 735 m, 705 vs, 680 s, 645 m, 630 s, 600 w, 580 w, 570 m, 530 w, 490 w, 405 w, 340 w

$Bp^6PS_2^-$ (-)MBA^+ 25e

3160 m, 2980 s, 2920 s, 1930 w, 1590 m, 1575 m, 1490 s, 1450 m, 1420 s, 1385 w, 1375 w, 1360 w, 1280 w, 1230 m, 1205 w, 1160 w, 1090 w, 1055 w, 1030 m, 1015 m, 1005 m, 975 w, 860 m, 840 s, 825 vs, 790 m, 770 m, 760 m, 740 s, 705 vs, 695 s, 680 vs, 645 w, 630 s, 600 w, 570 m, 535 w, 525 w, 490 w, 405 w, 330 w

$(Bp^6PS_2)_2Ni$ 29f

2980 m, 2940 m, 2920 m, 1570 w, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1420 s, 1380 m, 1370 w, 1355 w, 1290 s, 1245 w, 1225 s, 1210 m, 1160 w, 1075 w, 1030 m, 1005 s, 995 m, 975 m, 890 s, 865 vs, 810 s, 770 m, 735 m, 705 m, 680 s, 655 s, 635 s, 600 w, 570 m, 505 w, 485 w, 430 w, 400 w, 340 w

$(Bp^6PS_2)_2Pd$ 35f

2990 w, 2970 w, 2940 m, 2920 m, 1570 w, 1455 m, 1440 m, 1420 s, 1380 w, 1375 w, 1360 w, 1280 w, 1245 w, 1225 s, 1210 m, 1160 m, 1080 w, 1030 m, 1010 s, 990 m, 975 m, 890 s, 860 vs, 810 s, 770 m, 750 w, 740 m, 705 m, 665 s, 650 m, 630 s, 600 w, 570 m, 550 w, 530 w, 505 w, 490 w, 485 w, 430 w, 400 w, 380 w, 340 w, 305 m

$(Bp^6PS_2)_3Rh$ 38f

2990 s, 2970 s, 2940 s, 2920 s, 1570 w, 1460 m, 1450 s, 1440 s, 1420 vs, 1385 m, 1360 m, 1280 w, 1245 w, 1225 s, 1210 m, 1175 w, 1160 m, 1070 w, 1030 s, 1010 vs, 975 m, 890 s, 860 vs, 835 s, 810 s, 800 m, 770 m, 750 s, 740 s, 705 s, 680 m, 660 m, 650 m, 630 s, 600 w, 570 m, 550 w, 530 w, 505 w, 490 w, 425 w, 400 w, 380 w, 340 w, 285 w

$(Bp^6PS_2)_2Cu$ 42f

2980 m, 2940 m, 2920 m, 1750 w, 1575 w, 1450 m, 1440 m, 1420 s, 1380 w, 1370 w, 1360 w, 1285 w, 1245 w, 1225 s, 1210 m, 1160 m, 1030 m, 1005 s, 995 m, 985 m, 890 s, 860 vs, 810 s, 770 m, 745 w, 735 m, 700 m, 675 s, 650 m, 630 s, 600 w, 570 m, 505 w, 490 w, 425 w, 400 w, 340 w, 290 w

$(Bp^6P(S)S)_2$ 49f

2980 m, 2940 m, 2920 m, 1575 w, 1570 w, 1460 m, 1450 m, 1440 s, 1420 s, 1380 w, 1360 w, 1285 w, 1245 w, 1225 s, 1210 m, 1160 m, 1030 s, 1010 s, 995 m, 980 m, 895 s, 890 s, 870 vs, 810 s, 775 m, 750 w, 735 m, 710 s, 695 s, 640 w, 630 m, 600 w, 565 m, 510 w, 500 w, 460 w, 405 w, 340 w, 305 w

12.8 Derivate von Bp^7H_4

$Bp^7(PSSH)_2$ 5

2960 w, 2400 m/br, 1600 m, 1560 m, 1460 w, 1440 s, 1380 w, 1360 w, 1315 vs, 1250 w, 1080 w, 990 vs, 920 w, 895 m, 880 s, 820 s, 810 s, 785 s, 760 m, 710 s, 680 s, 655 m, 610 m, 600 m, 590 m, 575 w, 555 m, 540 w, 525 m, 510 w, 480 w, 465 w, 390 m, 340 w

$Bp^7(PS_2)_2^{--}$ $(HNbutyl_3^+)_2$ 24

3440 w/br, 2960 s, 2930 s, 2870 s, 2750 m, 2640 m, 2520 w, 1600 m, 1560 m, 1465 s, 1440 s, 1380 w, 1225 s, 1155 w, 1100 w, 1075 w, 1000 s, 920 w, 885 w, 830 s, 810 s, 755 s, 720 s, 710 s, 700 s, 685 s, 655 w, 615 w, 605 s, 570 m, 550 m, 530 w, 510 w, 490 w, 390 m, 375 w, 345 w, 340 w

$Bp^7(PS_2)_2Pd$ 27b

2980 w, 1605 m, 1560 m, 1450 w, 1440 s, 1210 s, 1155 w, 1080 w, 990 s, 905

12.7 Derivate von Bp^6H_2

$Bp^6P(S)SH$ 8

2990 m, 2980 m, 2940 m, 2920 m, 2860 m, 2380 m/br, 1455 m, 1440 m, 1420 vs, 1380 w, 1370 w, 1360 w, 1280 w, 1245 w, 1225 s, 1210 m, 1160 m, 1030 m, 1010 s, 995 w, 970 m, 890 vs, 875 s, 860 vs, 825 s, 810 s, 770 m, 745 m, 735 s, 705 vs, 695 vs, 640 w, 630 s, 610 m, 590 w, 565 m, 520 m, 500 w, 485 w, 400 w, 380 w, 340 w, 300 w

Bp^6H_2 16

3490 m, 3150 vs/br, 3000 s, 2970 s, 2930 s, 2910 s, 1560 w, 1450 s, 1440 vs, 1390 m, 1375 m, 1325 m, 1295 m, 1280 m, 1265 m, 1230 s, 1180 s, 1160 s, 1020 s, 990 m, 980 m, 865 s, 810 m, 790 s, 750 w, 730 m, 670 w, 610 w, 540 w, 510 w, 470 m, 390 w, 360 w, 330 w

$Bp^6PS_2^-$ NH_4^+ 23h

3120 s/br, 2990 s, 2970 s, 2950 s, 2920 s, 1600 w, 1570 w, 1490 w, 1455 m, 1420 vs, 1400 s, 1360 m, 1280 m, 1250 m, 1235 s, 1210 m, 1160 m, 1110 w, 1080 w, 1030 m, 1010 s, 975 m, 885 w, 865 m, 830 vs, 795 s, 770 m, 740 s, 710 vs, 685 s, 650 m, 630 s, 600 w, 570 m, 530 w, 490 w, 465 w, 425 w, 410 w, 380 w, 340 w, 305 w

$Bp^6PS_2^-$ $HNbutyl_3^+$ 23g

2960 s, 2930 s, 2900 m, 2870 s, 2720 m, 2690 m, 2680 m, 2660 m, 2630 m, 2520 w, 1630 w, 1580 w, 1570 w, 1470 m, 1460 s, 1455 s, 1445 s, 1425 s, 1385 w, 1375 w, 1360 w, 1280 w, 1250 w, 1235 m, 1210 w, 1160 m, 1140 w, 1100 w, 1065 w, 1030 s, 1015 m, 1010 s, 980 m, 920 w, 900 w, 865 w, 830 vs, 790 s, 775 m, 740 s, 735 m, 705 vs, 680 s, 645 m, 630 s, 600 w, 580 w, 570 m, 530 w, 490 w, 405 w, 340 w

$Bp^6PS_2^-$ (-)MBA^+ 25e

3160 m, 2980 s, 2920 s, 1930 w, 1590 m, 1575 m, 1490 s, 1450 m, 1420 s, 1385 w, 1375 w, 1360 w, 1280 w, 1230 m, 1205 w, 1160 w, 1090 w, 1055 w, 1030 m, 1015 m, 1005 m, 975 w, 860 m, 840 s, 825 vs, 790 m, 770 m, 760 m, 740 s, 705 vs, 695 s, 680 vs, 645 w, 630 s, 600 w, 570 m, 535 w, 525 w, 490 w, 405 w, 330 w

$(Bp^6PS_2)_2Ni$ 29f

2980 m, 2940 m, 2920 m, 1570 w, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1420 s, 1380 m, 1370 w, 1355 w, 1290 s, 1245 w, 1225 s, 1210 m, 1160 w, 1075 w, 1030 m, 1005 s, 995 m, 975 m, 890 s, 865 vs, 810 s, 770 m, 735 m, 705 m, 680 s, 655 s, 635 s, 600 w, 570 m, 505 w, 485 w, 430 w, 400 w, 340 w

Lebenslauf

25. März 1956	geboren in Essen-Schonnebeck als Sohn des Grafikers Wolfdietrich Stephan und seiner Frau Liselotte geb. Gross
Apr. 1962 - Apr. 1966	Pestalozzi-Schule, Velbert
Apr. 1966 - Juni 1974	Jungengymnasium Velbert, math.-nat. Zweig, Abschluß mit Reifezeugnis
Okt. 1974 - Sep. 1975	Lagerist bei der Firma Karstadt AG in Velbert
Okt. 1975	Immatrikulation zum Chemiestudium an der Universität Düsseldorf
Juli 1978	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Apr. 1981	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
ab 1. Mai 1981	Anstellung als stud. Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf
21. Okt. 1981	Abschluß der Diplomarbeit und Aushändigung des Diploms
seit 1. Nov. 1981	Anstellung als wissenschaftlicher Angestellter BAT IIa im obigen Institut und Anfertigung dieser Dissertation

Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606